ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

Т. XXIII № 1

1959

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Т. XXIII 1959 № 1

ЯНВАРЬ

Материалы VI Совещания по люминесценции под общей редакцией
д-ра физ.-мат. наук М. Д. Галанина, канд. физ.-мат. наук Н. Д. Жевандрова
и Т. П. Беликовой

Адрес редакции: Москва, Б-64, Подсосенский пер.. 21, Издательство АН СССР

Т-00333 Подписано к печати 16/I 1959 г. Тираж 3100 экз. Зак. 1144
Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л.4,75 Печ. л. 13,0+3 вкл. Уч.-изд. л. 13,5

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Материалы VI совещания по люминесценции (Молекулярная люминесценция и люминесцентный анализ)

(Ленинград, 17—23 февраля 1958 г.)

(Продолжение, см. № 11 за 1958 г.)

В данном номере заканчивается публикация материалов VI Совещания по люминесценции (молекулярная люминесценция и люминесцентный анализ), состоявшегося в Ленинграде с 17 по 23 февраля 1958 г.

Здесь и в № 11 журнала за 1958 г. напечатаны доклады по молекулярной люминесценции.

Доклады по люминесцентному анализу будут опубликованы Академией наук БССР отдельным изданием.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. В. КУЗНЕЦОВА и А. Н. СЕВЧЕНКО

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ, САМАРИЯ И ТЕРБИЯ

Спектры поглощения и люминесценции трехвалентных ионов редкоземельных элементов обладают дискретной структурой не только в случае кристаллов, но также и в случае твердых и жидких растворов, причем спектральные линии приближаются по резкости к линиям свободных атомов [1]. Длительность люминесценции сравнительно велика (10^{-3}—10^{-4} сек).

Законы затухания и разгорания экспоненциальны [2]. Эти факторы благоприятствуют изучению влияния окружающей среды на процессы поглощения и испускания, а также механизма внутримолекулярного переноса энергии возбуждения. Особенно удобны органические комплексные соединения редких земель, так как они имеют сплошной спектр поглощения, свойственный органической составляющей комплекса, и линейчатый спектр люминесценции, характерный для редкоземельного иона [3—5].

В данной работе исследовались люминесцентные характеристики комплексов европия, самария и тербия с производными салицилового альдегида (этилендиамин-салицилальдегидом, 5-нитросалицилальдегидом, 5-нитросалицилальдегид-этилендиамином, а также некоторых других комплексов *).

1. Области поглощения микрокристаллов комплексов редких земель с этилендиамин-салицилальдегидом и чистых органических соединений совпадают. Их спектры состоят из широкой полосы, простирающейся от 400 mμ в ультрафиолетовую область. В спектре поглощения микрокристаллов комплексов 5-нитросалицилальдегида с редкими землями сплошная полоса поглощения, присущая как комплексам, так и чистому органическому соединению, начинается с 380 mμ. Наряду со сплошным поглощением в микрокристаллах комплексов европия имеются линии поглощения ионов европия в области 394 mμ.

Измерения спектров поглощения растворов комплексов при комнатной температуре производились на спектрофотометре СФ-4. В ультрафиолетовой области спектра отсчет оптической плотности производился через 1 mμ. (Возможность обнаружения узких полос поглощения в спектре иона редкой земли при работе на спектрофотометре СФ-4 проверена на опыте с растворами неорганических солей редких земель.)

На рис. 1 приведены спектры поглощения исследуемых комплексов, а также спектры соответствующих органических соединений (без редкой земли). В области 300—400 mμ у всех комплексов наблюдается интенсивная полоса поглощения, принадлежащая органической составляющей комплекса. Коэффициент поглощения в максимумах полос достигает порядка 10^4. Поглощение иона редкой земли в спектрах растворов не обнаруживается. Понижение температуры до —185° не изменяет характера спектра.

* Авторы приносят глубокую благодарность В. В. Зелинскому за синтез органических комплексов.

Спектры люминесценции органических комплексов, в противополож-ость спектрам поглощения, обнаруживают дискретную структуру, ха-актерную для редкоземельных ионов, при возбуждении во всей ультра-иолетовой области спектра, начиная с 435 mμ.

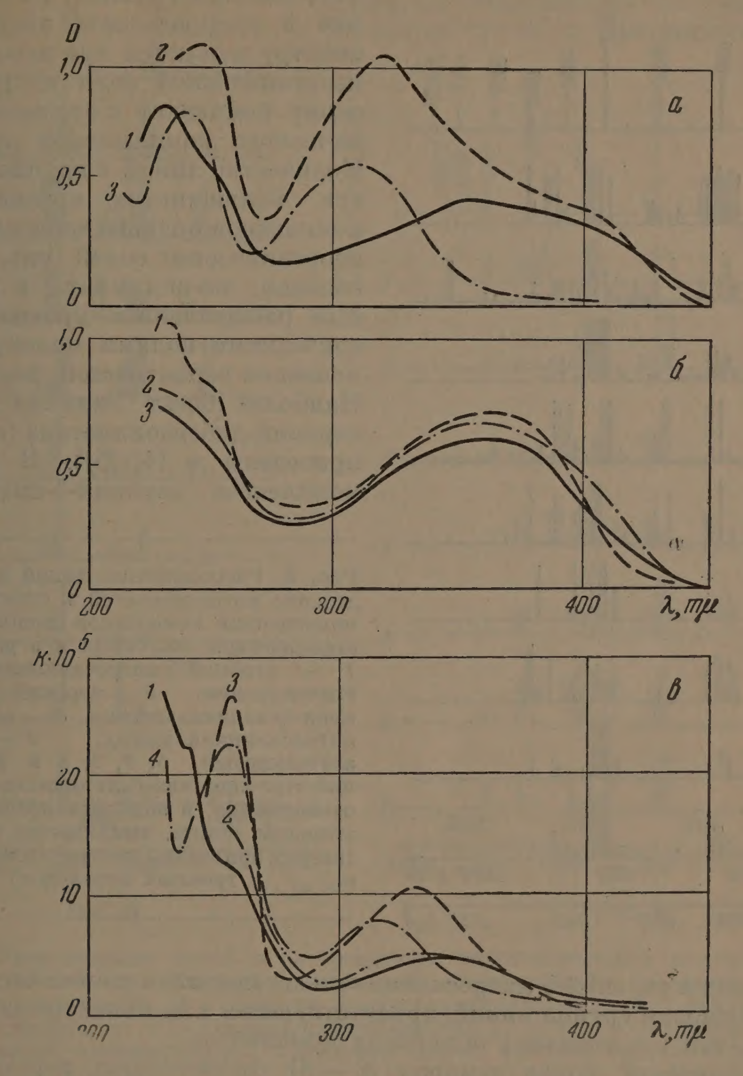


Рис. 1. Спектры поглощения растворов комплексов в эти-ловом спирте: *а* — комплексы 5-нитросалицилальдегида: *1* — с европием, *2* — с тербием, *3* — без редкой земли; *б* — ком-плексы 5-нитросалицилальдегид-этилендиамина: *1* — с евро-пием, *2* — с тербием, *3* — без редкой земли; *в* — комплексы этилендиамин-салицилальдегида: *1* — с тербием, *2* — с са-марием, *3* — с европием, *4* — без редкой земли

Обычно в спектре испускания неорганических солей трехвалентного она европия наблюдаются группы линий [6, 7], соответствующие перехо-ам с первого и второго уровня $^5D_0$ и $^5D_1$ верхнего квинтетного терма ^5D на ровни основного септетного терма ^7F со значениями квантового числа J : 0 до 6. Первые семь групп с центрами тяжести 810, 745, 695, 650, 615, 00 и 580 mμ образуют полный септет, составляя переходы с верхнего ектронного уровня $J' = 0$. Три полосы с центрами тяжести 555, 535 525 mμ принадлежат другому септету с начальным уровнем $^5D_1$. Другие олосы этого септета накладываются на соседние группы первого септета.

Люминесценция комплексов возбуждалась при температуре —185° светом λ = 365 mμ. Спектры люминесценции комплексов европия принадлежат ионам европия. В спектрах комплексов сохраняются группы линий, присущие спектру неорганических солей европия, однако количество линий в группах, их положение и распределение энергии по спектру меняются при переходе от неорганической соли к органическому комплексу и от одного органического комплекса к другому. Количество линий в группах спектра большинства органических комплексов больше, чем в спектрах неорганических солей (рис. 2). Это связано, по-видимому, с различным расщеплением уровней электрическими полями молекул и изменением вероятностей переходов. Наиболее богат линиями спектр европий-дибензоилметана (спектры приведены в [4, 5]). В спектре комплексов европий-5-нитросали-

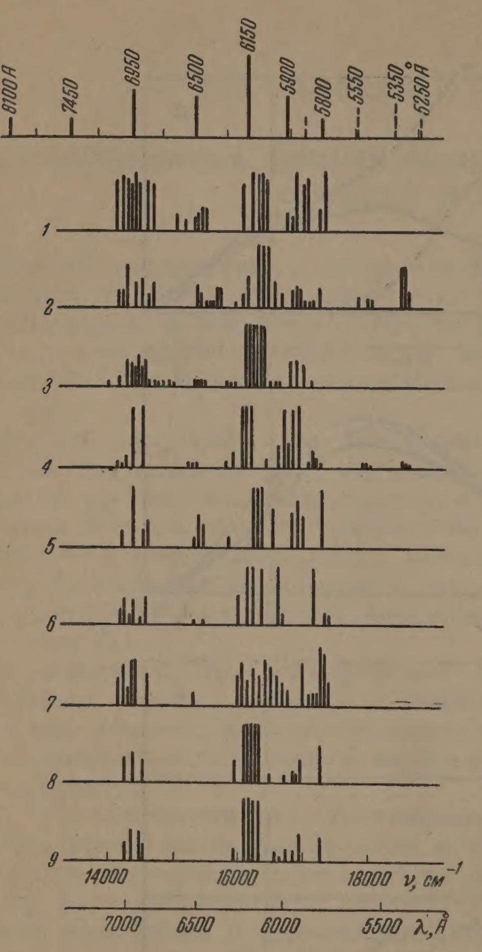


Рис. 2. Расположение линий и распределение интенсивностей в спектрах люминесценции комплексов европия в кристаллическом состоянии и в растворах: *1* — европий-5-нитросалицилальдегид-этилендиамин, *2* — европий-этилендиамин-салицилальдегид, *3* — европий-5-нитросалицилальдегид, *4* — европий азотнокислый, *5*, *6*, *7*, *8* и *9* — европий-этилендиамин-салицилальдегид, соответственно, в воде, метиловом спирте, этиловом спирте, амилацетате и ацетоне (вверху приведены центры тяжести электронных переходов)

цилальдегид и европий-5-нитросалицилальдегид-этилендиамин отсутствует коротковолновая группа линий, присутствующая как в спектре азотнокислой соли, так и в спектрах остальных комплексов.

Флуоресценция ионов самария [6—8] соответствует переходам на уровни основного секстетного терма ^6H, за исключением самых длинноволновых групп линий, возникающих в результате переходов на уровни следующего терма ^6F. В спектрах люминесценции органических комплексов самария можно видеть четыре группы линий с центрами тяжести 560, 595, 640 и 700 mμ, соответствующие переходам с верхнего возбужденного уровня на уровни $^6H_{5/2}$, $^6H_{7/2}$, $^6H_{9/2}$ и $^6H_{11/2}$ основного секстетного терма (рис. 3). В спектре комплекса самарий-5-нитросалицилальдегид отсутствует коротковолновая группа линий при 560 mμ, как и у аналогичного комплекса европия. Спектры этих соединений беднее линиями, чем спектры других комплексов.

Для флуоресценции трехвалентного иона тербия характерны семь полос, образующих сходящуюся последовательность и соответствующих переходам с одного верхнего уровня на уровни основного мультиплетного терма, которым является обращенный терм $^7F_{0,1,2,\dots,6}$ [6—8].

В спектрах органических комплексов тербия наблюдаются группы линий с центрами тяжести 490, 545, 590, 620 и 650 mμ. Не проявляются

слабые длинноволновые полосы 680 и 670 mμ, соответствующие переходам на уровни $^7F_0$ и $^7F_1$. Среди комплексов тербия наиболее богатым спектром люминесценции обладает тербий-5-нитросалицилальдегид (рис. 4). В спектре тербий-этилендиамин-салицилальдегид наблюдаются те же группы, но состав групп и распределение интен-

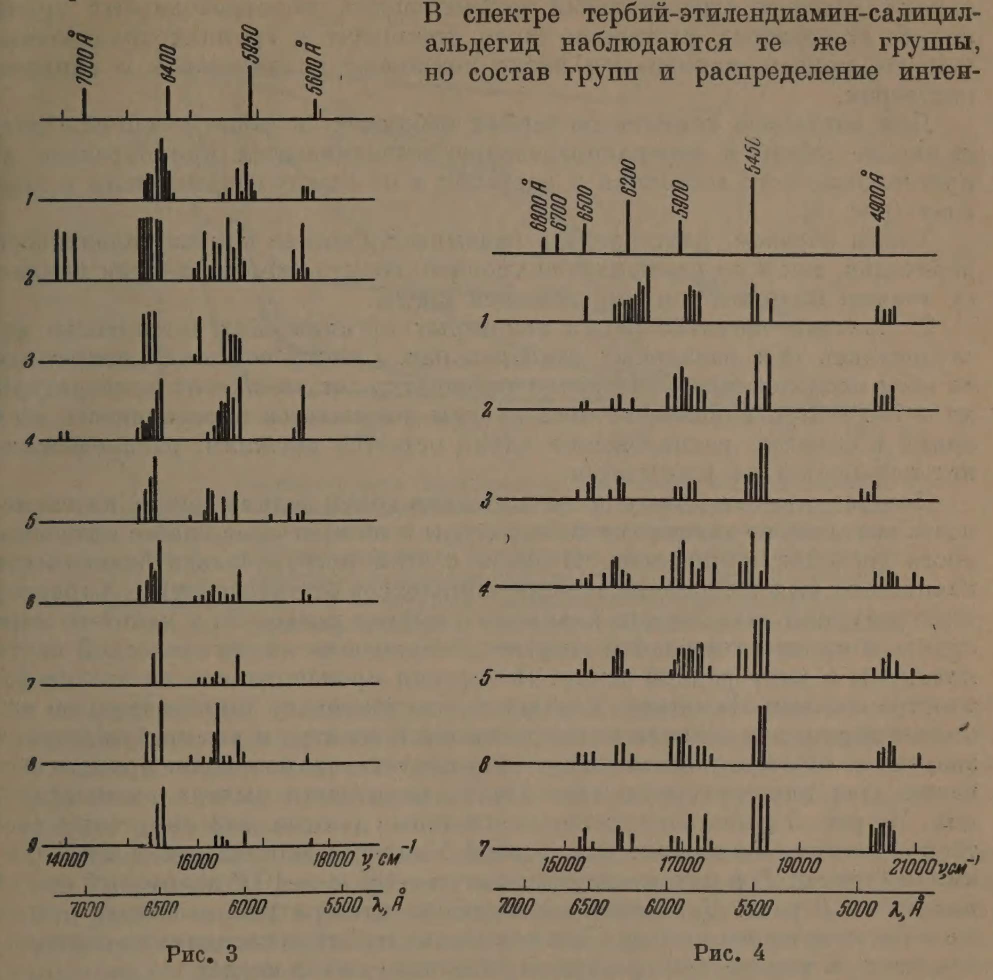


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Расположение линий и распределение интенсивностей в спектрах люминесценции комплексов самария: *1* — самарий азотнокислый, *2* — самарий-этилендиамин-салицилальдегид, *3* — самарий-5-нитросалицилальдегид, *4* — самарий-нафтальдегид-этилендиамин, *5* — самарий-дибензоилметан, *6*, *7*, *8* и *9* — самарий-дибензоилметан, соответственно: в этиловом спирте, ацетоне, бензоле и эфире

Рис. 4. Расположение линии и распределение интенсивностей в спектрах люминесценции комплексов тербия: *1* — тербий-5-нитросалицилальдегид-этилендиамин, *2* — тербий-этилендиамин-салицилальдегид, *3* — тербий-5-нитросалицилальдегид, *4*, *5*, *6* и *7* — тербий-5-нитро-салицилальдегид, соответственно: в метиловом спирте, этиловом спирте, бензиловом спирте и ацетоне

сивностей в них иное. Кроме того, имеется широкая полоса, принадлежащая спектру испускания органической части молекулы ($\lambda_m \sim 450$ mμ).

Спектры люминесценции растворов комплексных соединений в значительной мере отличаются от спектров кристаллов. Спектры люминесценции комплекса европий-этилендиамин-салицилальдегид в различных растворителях представлены на рис. 2. В спектрах исчезают коротковолновые группы линий. Для различных растворителей линии в спектрах расщеплены по-разному. Линия 579 mμ, соответствующая переходу с $J' = 0$ на $J = 0$, остается одиночной во всех спектрах; в спектре раствора комплекса в метиловом спирте она смещена в сторону длинных волн.

Спектры люминесценции растворов комплекса самарий-дибензоилметан в различных растворителях представлены на рис. 3. В данном случае при переходе от кристалла к раствору группы линий исчезают не всегда, однако убывает относительная интенсивность коротковолновых групп линий. В спектрах растворов число компонент в группах значительно меньше, причем наименьшее число компонент в ацетоновом и эфирном растворах.

Для растворов комплексов тербия наблюдается лишь различное расщепление линий и перераспределение интенсивностей при переходе от кристаллического состояния к раствору и от одного растворителя к другому (рис. 4).

Таким образом, растворитель оказывает влияние как на вероятности переходов, так и на расщепление уровней; спектр люминесценции является тонким индикатором окружающей среды.

2. Спектры люминесценции некоторых органических комплексов исследовались при различных температурах. Спектр остается дискретным во всем исследованном интервале температур (от комнатной температуры до —185°). При понижении температуры повышается интенсивность всех линий в спектре, расположение линий остается прежним, распределение интенсивностей не изменяется.

Следует отметить, что у неорганических солей редких земель интенсивность свечения не зависит от температуры и во много раз слабее интенсивности свечения комплексов. В связи с этим исследовалась зависимость квантового выхода люминесценции комплексов от температуры. Характер температурной зависимости квантового выхода позволяет в какой-то мере судить о процессе передачи энергии возбуждения от органической части молекулы к иону редкой земли. Измерения производились на эталон-фотометре системы Вавилова. Учитывая, что изменение температуры не вызывает перераспределения интенсивностей в спектре и что возбуждающая энергия полностью поглощается, можно считать, что изменение яркости свечения дает температурную зависимость квантового выхода люминесценции. На рис. 5 приведены экспериментальные данные для спиртовых растворов комплексов тербия. Для тербий-5-нитросалицилальдегид-этилендиамина (кривая *1*) в интервале температур —185 ÷ —100° квантовый выход падает в 1,5 раза. Дальнейшее повышение температуры вызывает резкое падение квантового выхода. Для комплекса тербий-этилендиамин-салицилальдегид в том же температурном интервале выход падает в 4 раза (кривая *2*). Наиболее резкое падение выхода наблюдается у комплекса тербий-5-нитросалицилальдегид при повышении температуры от —175° до —160°) выход уменьшается в пять раз (кривая *3*). Далее выход почти не изменяется. Кривая *4* представляет температурную зависимость квантового выхода люминесценции комплекса тербий-дибензоилметан. Температурная зависимость квантового выхода комплекса самарий-дибензоилметан аналогична. Для самарий-этилендиаминсалицилальдегида наблюдается быстрое падение выхода в интервале температур —185 ÷ —130°, где выход уменьшается в пять раз. У самарий-5-нитросалицилальдегид-этилендиамина в том же интервале выход почти не изменяется, а начиная с —150° равномерно уменьшается и при температуре —50° становится в девять раз меньше начального. Характерно, что квантовый выход раствора неорганической соли $Sm_2(SO_4)_3$ практически остается постоянным в рассмотренном интервале температур.

Температурные исследования проводились и для органических комплексов европия (рис. 5). Характер температурной зависимости квантового выхода для европий-5-нитросалицилальдегид (кривая *5*) такой же, как у аналогичного комплекса тербия. На том же рисунке приведены экспериментальные данные для комплекса европия в кристаллическом состоянии (кривая *6*). Для европий-5-нитросалицилальдегида в спиртовом растворе выход в интервале —180° ÷ —170° уменьшается в 10 раз, а у кристалличе-

ского комплекса примерно в том же интервале — всего в 2,5 раза. Дальнейшее увеличение температуры ведет к незначительному падению выхода, причем кривые идут параллельно.

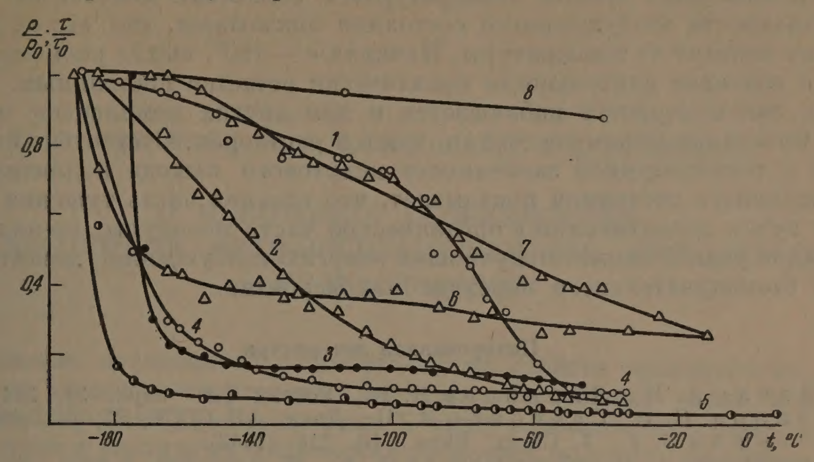


Рис. 5. Температурная зависимость квантового выхода люминесценции ρ/ρ_0 органических комплексов: *1* — тербий-5-нитросалицилальдегид-этилендиамин; *2* — тербийэтилендиамин-салицилальдегид, *3* — тербий-5-нитросалицилальдегид, *4* — тербий-дибензоилметан, *5* — европий-5-нитросалицилальдегид, *6* — европий-5-нитросалицилальдегид, *7* — европий-этилендиамин-салицилальдегид, *8* — τ/τ_0 для кристаллическоего европий-этилендиамин-салицилальдегида (*1—5* — в спиртовом растворе, *6*, *7* — кристаллический)

Кривая *7* рис. 5 характеризует температурную зависимость квантового выхода люминесценции кристаллического европий-этилендиамин-салицилальдегида. При изменении температуры от —190° до —160° наблюдается постоянство квантового выхода. С дальнейшим ростом температуры выход падает равномерно.

Независимость квантового выхода люминесценции от температуры у неорганических солей редких земель, где поглощает и излучает только ион редкой земли, и резкая зависимость квантового выхода от температуры у органических комплексов еще раз свидетельствует о том, что ион редкой земли получает энергию возбуждения от органической части молекулы.

Произведенные измерения длительности возбужденного состояния различных комплексов европия, самария и тербия показывают, что τ зависит от природы органического комплекса. Измерения проводились на тауметре Толстого и Феофилова [9]. Значение τ для органических комплексов того же порядка, что и для неорганических солей. Данные измерений приведены ниже.

Комплекс	$\tau \cdot 10^4$, сек.
Тербий-5-нитросалицилальдегид	4,5
Тербий-этилендиамин-салицилальдегид	4,4
Тербий $Tb(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$	6,6
Самарий-5-нитросалицилальдегид-этилендиамин	3,5
Самарий-дибензоилметан	3,5
Самарий-этилендиамин-салицилальдегид	4,5
$Sm_2(SO_4)_38H_2O$	6,5
Европий-этилендиамин-салицилальдегид	4,0
Европий-5-нитросалицилальдегид	4,3
Европий-5-нитросалицилальдегид-этилендиамин	6,4
Eu $(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$	5,5

Кривая *8* рис. 5 передает температурную зависимость длительности возбужденного состояния для органического комплекса европий-этиленди-

амин-салицилальдегид в кристаллическом состоянии. В интервале температур —192° ÷ —40° длительность почти не изменяется.

Сопоставление кривых температурного изменения квантового выхода и длительности возбужденного состояния показывает, что выход и τ поразному зависят от температуры. Начиная с —160°, выход равномерно падает, а значение длительности практически остается постоянным. Аналогичная закономерность наблюдается и для других комплексов европия как в кристаллическом состоянии, так и в растворах. Отсутствие параллелизма в температурной зависимости квантового выхода и длительности возбужденного состояния показывает, что главная часть тушения происходит путем дезактивации в органической части молекулы; по-видимому, для ионов редкой земли, получивших энергию возбуждения, дезактивация путем безызлучательного перехода маловероятна.

Цитированная литература

1. Зайдель А. Н., Ларионов Я. И., Успехи физ. наук, 21, 211 (1939).
2. Вавилов С. И., Севченко А. Н., Докл. АН СССР, 27, 241 (1940).
3. Weissman S. J., J. Chem. Phys., 10, 214 (1942).
4. Севченко А. Н., Трофимов А. К., Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 2 (1951).
5. Севченко А. Н., Морачевский А. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., 15, 628 (1951).
6. Ельяшевич М. А., Спектры редких земель.— ГИТТЛ, 1953.
7. Gobrecht H., Ann. phys., 28, 673 (1937).
8. Зайдель А. Н., Ларионов Я. И., Докл. АН СССР, 16, 449 (1937).
9. Толстой Н. А., Феофилов П. П., Успехи физ. наук, 41, 1, 44 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Ю. В. НАБОЙКИН, Б. А. ЗАДОРОЖНЫЙ и Е. Н. ПАВЛОВА

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ОРТО-ОКСИЗАМЕЩЕННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Выяснение зависимости люминесцентных свойств органических молекул от их химического строения является в настоящее время одной из важнейших проблем люминесценции. К числу особенностей строения, проявляющихся в различных физических свойствах молекул, относятся водородные связи. Образование водородных связей приводит к характерным изменениям электронных и колебательных спектров молекул, к изменениям констант диссоциации, температур кипения и плавления веществ. Влиянию водородной связи на электронные и колебательные спектры молекул посвящено большое количество работ [1, 2]. Влияние водородных связей на люминесценцию органических веществ до настоящего времени почти не рассматривалось, если не считать работ Матага с сотрудниками [3, 4], которые изучали люминесценцию нафтолов в зависимости от состава растворителя. Ими было установлено, что образование межмолекулярных водородных связей приводит к смещению полос флуоресценции в длинноволновую часть спектра.

Люминесценция веществ, имеющих внутримолекулярные водородные связи, наблюдалась ранее [5], однако она не ставилась в зависимость от наличия в таких молекулах внутримолекулярного взаимодействия. Веллер [6] сделал попытку объяснить особенности свечения салициловой кислоты и ее метилового эфира на основании представлений о миграции протона окси-группы к карбонилу в возбужденном состоянии.

Сравнительно небольшое количество экспериментальных данных не позволяет однозначно решить вопрос о влиянии внутримолекулярных водородных связей на люминесценцию. С целью более детального изучения этого вопроса был получен ряд дизамещенных производных бензола и нафталина. Часть соединений имела водородные связи; расположение и природа заместителей у других исключали внутримолекулярное взаимодействие. Для всех веществ были получены спектры поглощения и люминесценции в различных растворителях. Все спектральные данные собраны в таблице, в ней же приводятся значения энергии водородных связей, вычисленные на основании смещения полосы валентных колебаний OH-группы в инфракрасных спектрах поглощения [7].

У всех соединений, имеющих гидроксильные группы, в зависимости от природы растворителя наблюдаются две, а иногда и три полосы флуоресценции. На рис. 1 показаны изменения спектров поглощения и люминесценции анилида салициловой кислоты в зависимости от природы растворителя. Для этого вещества в гептане, а также в подкисленном этаноле наблюдается полоса люминесценции с максимумом около 20 800 $см^{-1}$. Эта полоса сильно смещена в длинноволновую часть спектра. В этаноле натрия, т. е. в щелочной среде, длинноволновая полоса исчезает, но вместо нее появляется более коротковолновая полоса с максимумом 23 800 $см^{-1}$.

Как видно из рисунка, появление коротковолновой полосы связано с изменением спектра поглощения.

Когда внутримолекулярные водородные связи отсутствуют, как это имеет место, например, в случае β-нафтола, наблюдаются совершенно иные превращения полос флуоресценции. В инертных растворителях у β-нафтола имеется полоса флуоресценции с максимумом 28 000 $см^{-1}$, которая в щелочных растворах исчезает, но вместо нее появляется более длинноволновая полоса с максимумом 23 600 $см^{-1}$. Это смещение спектра флуоресценции сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения.

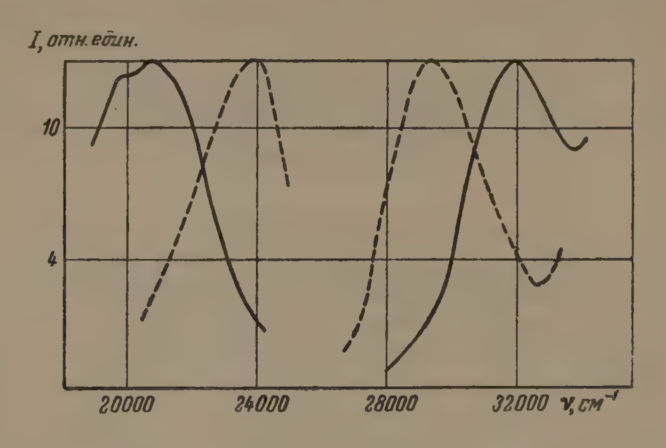


Рис. 1. Спектры поглощения и флуоресценции анилида салициловой кислоты в гептане (сплошная линия), этанолате натрия (пунктир)

Как видно из таблицы, такая же закономерность соблюдается и для 1-окси-4-ацетилнафталина, у которого внутримолекулярные водородные связи отсутствуют. Для изомерного 1-окси-2-ацетилнафталина при переходе от инертного растворителя к щелочному этанолу, как это видно из рис. 2, сохраняется такая же закономерность в спектрах флуоресценции, как и для анилида салициловой кислоты.

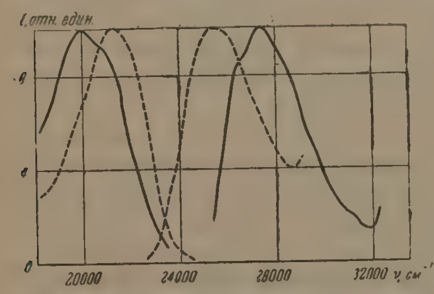


Рис. 2. Спектры поглощения и флуоресценции 1-окси-2-ацетилнафталина в гептане (сплошная линия) и в концентрированном спиртовом растворе КОН (пунктир)

Из таблицы видно, что у веществ, для которых возможны внутримолекулярные водородные связи, всегда имеются полосы флуоресценции, сильно смещенные в длинноволновую часть спектра. Эти полосы, как правило, исчезают в щелочных растворах, когда внутримолекулярные водородные связи оказываются разрушенными. Вместо них появляются более коротковолновые полосы флуоресценции, интенсивность которых сильно зависит от pH раствора. Когда вещество вообще не содержит свободной ОНгруппы, при изменении растворителя не наблюдается никаких существенных изменений спектров флуоресценции. Это хорошо видно на примере метиловых эфиров и анилидов метоксизамещенных кислот.

У некоторых веществ с внутримолекулярными водородными связями одновременно с длинноволновыми полосами наблюдается и коротковолновая флуоресценция. В таблице максимумы этих полос приведены в скобках. Коротковолновые полосы не наблюдаются у веществ с энергией водородной связи, превышающей 5 ккал $моль^{-1}$. Они также исчезают в щелочных растворах.

Вещество	Структурная формула	Поглощение и люминесценция						Энергия водородной связи, ккал моль$^{-1}$
		недиссоциированной формы			в щелочных растворах			
		$\nu_{погл}$, см$^{-1}$	$\nu_{люм}$, см$^{-1}$	$\Delta\nu$, см$^{-1}$	$\nu_{погл}$, см$^{-1}$	$\nu_{люм}$, см$^{-1}$	$\Delta\nu$, см$^{-1}$	
Салициловая кислота		32000	22200 (28000)	10200	31100	25500	5600	5,25
Метиловый эфир салициловой кислоты		32800	22300 (28000)	10500	29800	23800	6000	5,9
о-Метоксибензойная кислота		34400	22100 (28300)	11300	35800	24600	11200	3,4
Метиловый эфир *о*-метоксибензойной кислоты		34100	29300	4800	—	—	—	—
Анилид салициловой кислоты		31800	20800	11000	29400	23800	5600	8,5
Анилид *о*-метоксибензойной кислоты		34000	28000	6000	—	—	—	—
Фениловый эфир салициловой кислоты (салол)		33000	22200	10800	33000	24600	8400	5,8
2,3-оксинафтойная кислота		27600	~15400 (23600)	12200	25000	19000	6000	—
2,3-метоксинафтойная кислота		27600	19200	8400	30600	26200	4400	3,2
Метиловый эфир 2,3-оксинафтойной кислоты		27000	15400 (23800)	11600	25000	17900	7100	5,0
Метиловый эфир 2,3-метоксинафтойной кислоты		28300	25000	3300	—	—	—	—
Анилид 2,3-оксинафтойной кислоты		27800	~15400	12400	25000	18400	6600	—

Продолжение табл.

Вещество	Структурная формула	Поглощение и люминесценция						Энергия водородной связи, ккал моль$^{-1}$
		недиссоциированной формы			в щелочных растворах			
		$\nu_{погл}$, см$^{-1}$	$\nu_{люм}$, см$^{-1}$	$\Delta\nu$, см$^{-1}$	$\nu_{погл}$, см$^{-1}$	$\nu_{люм}$, см$^{-1}$	$\Delta\nu$, см$^{-1}$	
Анилид 2,3-метоксинафтойной кислоты	CONH, OCH_3	29900	25400	4500	—	—	—	—
1-окси-2-ацетилнафталин	O–H···O, C–CH	27400	20000	7400	25400	21300	4100	8,0
1-окси-4-ацетилнафталин	OH, CO, CH_3	30000	24000	6000	26300	23200	3100	—
β-нафтол	OH	30600	28600	2000	28600	23600	5000	—

Как видно из таблицы, среди рассматриваемых веществ имеются карбоновые кислоты, которые, как хорошо известно [2], способны димеризоваться по схеме:

$$R{-}C\begin{matrix}\nearrow\!\!\!\!= O\cdots H{-}O \searrow \\ \searrow O{-}H\cdots O =\!\!\!\!\nearrow\end{matrix}C{-}R.$$

Это находит свое выражение в инфракрасных спектрах поглощения в размытии и сильном смещении в длинноволновую часть спектра полосы валентных колебаний OH-группы. Очевидно, этот эффект также должен проявляться и в спектрах флуоресценции. В качестве примера можно рассмотреть люминесценцию 2,3-метоксинафтойной кислоты. При малых концентрациях, а также в щелочных растворах, полоса флуоресценции имеет максимум при 26200 см$^{-1}$. Если концентрация вещества в растворе увеличивается, то максимум полосы сдвигается в длинноволновую часть спектра до 23 200 см$^{-1}$ и совпадает с максимумом флуоресценции кристаллической 2,3-метоксинафтойной кислоты. В подкисленных спиртовых растворах появляется слабая полоса с максимумом флуоресценции 19 200 см$^{-1}$. Возникновение этой полосы связано, очевидно, с образованием слабых внутримолекулярных водородных связей. За счет этого эффекта картина свечения орто-оксикарбоновых кислот, несомненно, усложняется. В этом случае, по-видимому, потребуются дополнительные исследования, чтобы разграничить влияние межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи на люминесценцию.

Из рассмотрения формул, приведенных в таблице, можно сделать вывод, что внутримолекулярные водородные связи способствуют образованию более жестких структур молекул. Это обстоятельство должно приводить к повышению выхода флуоресценции в длинноволновых полосах. Действительно, анилид салициловой кислоты, 1-окси-2-ацетилнафталин и сали-

циловая кислота имеют самую высокую энергию водородных связей. Для них же наблюдается самый высокий выход флуоресценции. В твердых растворах эти вещества обладают даже сцинтилляционными свойствами. Однако следует отметить, что интенсивность длинноволнового свечения резко понижается по мере сдвига максимума полосы флуоресценции в красную область спектра.

Иллюстрацией того, что внутримолекулярные водородные связи способствуют увеличению выхода флуоресценции, может служить красное свечение азокрасителя, имеющего довольно сложное и разветвленное строение:

Максимум люминесценции этого красителя лежит при 16 000 $см^{-1}$.

Таким образом, весь приведенный выше материал позволяет сделать один общий вывод, что внутримолекулярные водородные связи оказывают влияние на люминесцентные свойства веществ. Этот эффект заключается в появлении сильно смещенных в длинноволновую часть спектра полос флуоресценции. Как можно заключить из предварительных наблюдений, образование межмолекулярных водородных связей приводит к тому же эффекту.

Особенности люминесценции некоторых веществ с внутримолекулярными водородными связями можно легко объяснить на основании представлений Веллера [6] о переходе протона окси-группы в возбужденном состоянии к карбонильному кислороду. Однако схема Веллера не может объяснить всех случаев влияния водородной связи на люминесценцию. Так, очень трудно представить для орто-метоксикарбоновых кислот переход протона в возбужденном состоянии к метоксильной группе, что необходимо было бы сделать для объяснения длинноволновой люминесценции этих соединений на основании схемы Веллера. Эта схема совершенно не может применяться в случае длинноволнового смещения полос флуоресценции, наблюдаемого при образовании межмолекулярных водородных связей. Представления Веллера можно существенно дополнить при помощи следующей гипотезы.

При электронном возбуждении молекул происходит разрушение относительно слабых внутримолекулярных водородных связей. Возникает возбужденное электронное состояние органической молекулы с нарушенной внутримолекулярной водородной связью. За время пребывания молекулы в возбужденном состоянии эта связь восстанавливается. Новое возбужденное состояние характеризуется наличием внутримолекулярной водородной связи. При этом молекула приобретает более жесткую структуру, что повышает вероятность излучательных переходов. Таким образом, за счет восстановления водородной связи в возбужденном состоянии энергия молекулы понижается. При высвечивании процесс разрушения и восстановления водородной связи повторяется. В результате этого энергия испускаемого кванта оказывается значительно пониженной, поэтому и наблюдается столь большое смещение полос флуоресценции в длинноволновую часть спектра. Эти представления могут быть распространены и на межмолекулярные водородные связи, тем более, что на возможность взаимодействия люминесцирующих молекул в возбужденном состоянии

указывают Ферстер и Каспер в своем сообщении о концентрационных изменениях в спектрах флуоресценции пирена [8]. Предлагаемая схема не является окончательной и может скорей явиться рабочей гипотезой для изучения влияния водородных связей на люминесценцию органических соединений.

Цитированная литература

1. Соколов Н. Д., Успехи физ. наук, **57**, 205 (1955).
2. Беллами Л., Инфракрасные спектры молекул.— ИЛ, Москва, 1957.
3. Mataga N., Kaifu J., Koizumi M., Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 115 (1956).
4. Mataga N., Kaibe J., Koizumi M., Nature, **175**, 731 (1955).
5. Weller A., Naturwissenschaften, **42**, 175 (1955).
6. Weller A., Z. Elektrochemie, **60**, 1140 (1956).
7. Шигорин Д. Н., Шемякин М. М. и др., Докл. АН СССР, **108**, 672 (1956).
8. Förster Th., Kasper K., Z. Electrochemie, **59**, 976 (1955).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Ю. В. НАБОЙКИНА, Б. А. ЗАДОРОЖНОГО и Е. Н. ПАВЛОВОЙ

Д. Н. Шигорин.— В докладе приводятся данные, показывающие сильное влияние водородной связи на спектры люминесценции различных соединений. На основании анализа большого экспериментального материала мы предположили, что особенности природы водородной связи в соединениях с π-электронами (резкое смещение, сильное размытие полос в колебательных и электронных спектрах, большая устойчивость водородной связи и др.) объясняются тем, что в ее образовании непосредственное участие принимает электрон атома водорода, использующий измененную P^*-орбиту и взаимодействующий благодаря этому одновременно с π-электронами всех ближайших соседей, а посредством последних — с π-электронами всей молекулы. Измененная P-орбита атома водорода в молекуле осуществляется благодаря деформации его электронного облака в направлении, перпендикулярном направлению связи ($\sigma \rightarrow \pi$). Водородная связь, включенная в сопряженную систему связей, вызывает изменение π-электронного взаимодействия во всей молекуле и существенно влияет на энергию системы в целом. Благодаря участию π-электронов в образовании водородной связи возникает дополнительный цикл с π-электронным взаимодействием, что равносильно удлинению цепи с сопряженными связями; это может быть отражено соответствующей моделью потенциального ящика.

Можно рассматривать также другой механизм участия атома водорода группы X—H$\cdots$ в π-электронном взаимодействии молекулы или участие π-электронов системы в образовании водородной связи. Можно предполагать, что особенности природы водородной связи в системах с π-электронами объясняются тем, что в ее образовании непосредственное участие принимает P-орбита атома водорода, используемая π-электронами соседних атомов.

Следует особо отметить то обстоятельство, что в возбужденном электронном состоянии молекулы участие электрона атома водорода (при использовании измененной P-орбиты) в π-электронном взаимодействии системы становится еще более вероятным и эффективным.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. Л. ЛЕВШИН и Ю. А. КЛЮЕВ

ОБРАЗОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПОЛИМЕРОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ АКРИДИНОВОГО ОРАНЖЕВОГО И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Обратимые физико-химические изменения растворов люминесцентных веществ, происходящие при увеличении концентрации, выражаются либо в образовании ассоциатов, либо в изменении соотношения различных ионных форм молекул растворенного вещества [1, 2].

Теренин [3] показал, что длительное свечение, наблюдавшееся у многих органических соединений, наряду с кратковременным, соответствует переходам между синглетными и триплетными энергетическими уровнями, различие в мультиплетности которых приводит к запрету и, следовательно, к малой вероятности этих переходов. У ассоциированных молекул этих красителей следует ожидать появления новых систем термов обоих родов вместо термов, присущих мономерным формам молекул.

Настоящая работа посвящена изучению свечения концентрированных растворов акридина оранжевого в твердых сахарных леденцах при температурах +20° и —183°, в которых возникают ассоциаты и развивается длительное свечение, соответствующее запрещенным переходам.

Цанкер [4] наблюдал при температуре —183° в концентрированных спирто-эфирных растворах ассоциацию молекул акридина оранжевого с образованием димеров и тетрамеров. В результате своих опытов он пришел к предположению, что оба вида ассоциатов способны к фосфоресценции.

Свешников [5] исследовал спектры β-фосфоресценции тех же объектов при разных концентрациях красителя и обнаружил лишь относительно небольшой сдвиг их положения при переходе от малых концентраций к концентрации 10^{-3} моль $л^{-1}$; отсюда Свешников сделал вывод, что в эфирно-спиртовых растворах спектр длительного свечения димеров при низких температурах близок к спектру излучения мономеров.

Исследование спектров излучения окрашенных акридином оранжевым сахарных леденцов с концентрациями от 10^{-5} до 10^{-2} г $г^{-1}$ производилось следующим образом. Возбуждение велось линией Hg 436 mμ при полном поглощении. Спектры свечения регистрировались при помощи фотоэлектрической приставки к монохроматору УМ-2. В полученные экспериментальные данные были внесены поправки на чувствительность ФЭУ-19 и на вторичное поглощение люминесценции. Для выделения собственно фосфоресценции к установке был добавлен диск-прерыватель с тремя вырезами, вращавшийся со скоростью 1000 об $мин^{-1}$. Время оборота диска было в десятки раз меньше, чем длительность каждого из свечений, поэтому спектральный состав при фосфороскопическом исследовании не претерпевал изменения по сравнению со спектральным составом длительного свечения, который наблюдался бы непосредственно, без фосфороскопического устройства.

Образование полимеров в леденцах протекает несколько иначе, чем в спирто-эфирных растворах. При 20°, начиная с $c = 10^{-3}$ г $г^{-1}$, в спектрах флуоресценции активированных леденцов происходит постепенное ослабление зеленой, мономерной полосы свечения (534 mμ) и одновременное раз-

витие желтой полосы ассоциата (575 mμ) (рис. 1). В отличие от спектров водных растворов формирование оранжевой полосы идет крайне медленно. В исследованном интервале концентраций общее излучение тушится приблизительно в 20 раз.

Спектры α-фосфоресценции леденцов с концентрациями до 10^{-3} г г$^{-1}$ включительно полностью совпадают по форме со спектрами флуоресценции

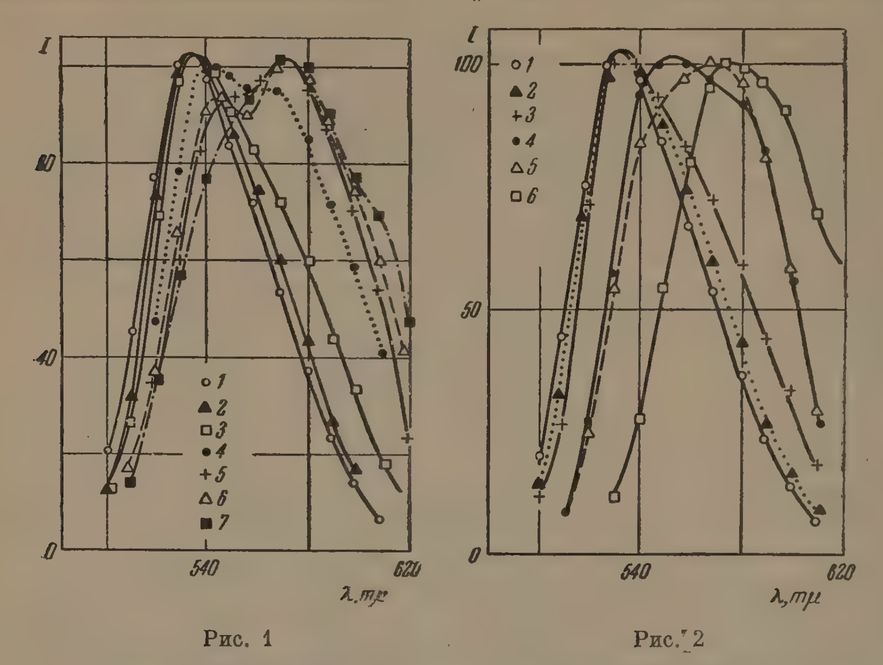


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Спектры флуоресценции леденцов, окрашенных акридином оранжевым при 20°: *1* — $5 \cdot 10^{-5}$ и 10^{-4} г г$^{-1}$, *2* — $5 \cdot 10^{-4}$, *3* — 10^{-3}, *4* — $2 \cdot 10^{-3}$, *5* — $4 \cdot 10^{-3}$, *6* — $6 \cdot 10^{-3}$, *7* — 10^{-2}

Рис. 2. Спектры α-фосфоресценции окрашенных леденцов при 20°: *1* — $5 \cdot 10^{-5}$ и 10^{-4} г г$^{-1}$, *2* — $5 \cdot 10^{-4}$, *3* — 10^{-3}, *4* — $2 \cdot 10^{-3}$, *5* — $4 \cdot 10^{-3}$, *6* — $6 \cdot 10^{-3}$

тех же объектов при 20° (рис. 2). В спектрах леденцов бо́льших концентраций наблюдалось подавление α-полосы мономеров, сопровождавшееся развитием длительного свечения димеров. По-видимому, это вызывается относительно большей вероятностью перехода димеров в триплетное состояние, чем это имеет место у мономеров.

При —183° форма спектров длительного излучения оказывается совершенно иной (рис. 3); α-свечение почти прекращается, вместо него возникает β-процесс. Форма спектров β-фосфоресценции у леденцов с концентрациями акридина оранжевого от $5 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ г г$^{-1}$ изменяется мало, но максимум полосы сдвигается с 588 до 614 mμ. Длинноволновая β-фосфоресценция с максимумом 663 mμ, отмеченая в работе [5] как длительное свечение тетрамеров, не могла быть измерена вследствие недостаточной чувствительности фотоумножителя в области спектра $\lambda > 640$ mμ.

Сильное смещение полос длительного свечения с ростом концентрации красителя, по-видимому, является следствием образования димеров, способных фосфоресцировать. Сказанное согласуется с выводами Цанкера [4]. Максимумы спектров β-свечения мономеров и димеров, соответственно 588 и ~ 614 mμ.

Для разных процессов люминесценции леденцов, активированных разными количествами красителей, были промерены площади суммарных спектров мономеров и ассоциатов (см. таблицу).

При средней точности измерений в 15% из приведенных данных следует: 1) концентрационное тушение разных процессов свечения в леден-

Концентрация акридина оранжевого в леденце, г г⁻¹	Флуоресценция, 20° C		α-фосфоресценция, 20° C		β-фосфоресценция,— 183° C	
	отн. един.	%	отн. един.	%	отн. един.	%
$5\cdot10^{-4}$	193,0	100,0	21,4	100,0	18,0	100,0
$1\cdot10^{-3}$	137,0	71,0	13,7	64,0	10,8	60,0
$2\cdot10^{-3}$	67,0	35,0	6,4	30,0	7,2	40,0
$4\cdot10^{-3}$	47,6	24,6	3,9	17,4	4,2	23,0
$6\cdot10^{-3}$	19,3	10,0	2,3	11,0	—	—
$1\cdot10^{-2}$	9,8	5,1	—	—	—	—

цах протекает примерно одинаково; 2) выходы излучения α-фосфоресценции при 20° и β-фосфоресценции при —183° весьма близки.

Дополнительно были исследованы спектры флуоресценции водных растворов акридина оранжевого (рис. 4). Характер изменения спектров

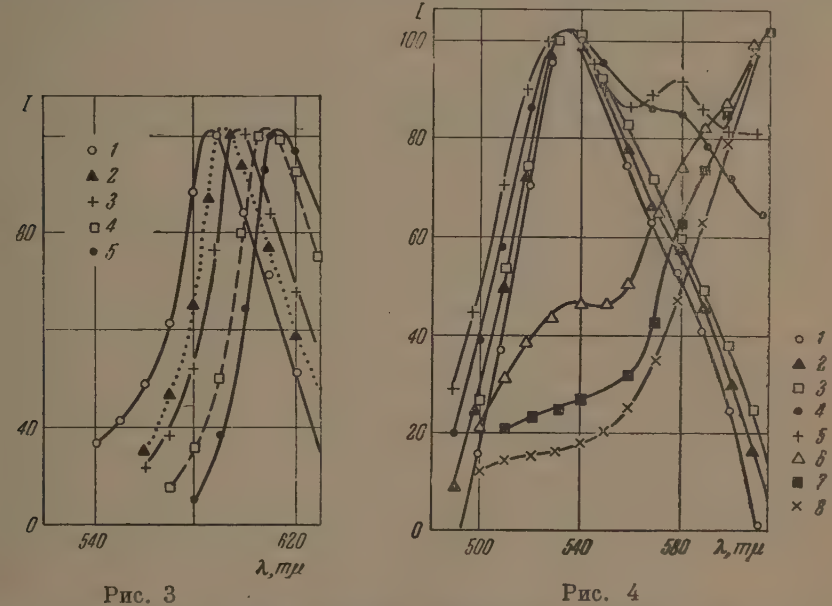


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Спектры β-фосфоресценции окрашенных леденцов при — 183°: *1* — $5\cdot10^{-5}$ г г⁻¹, *2*—$5\cdot10^{-4}$, *3*—10^{-3}, *4*—$2\cdot10^{-3}$, *5*—$4\cdot10^{-3}$

Рис. 4. Спектры водных растворов акридина оранжевого при 20°: *1*—10^{-6} г мл⁻¹, *2*—10^{-5}, *3*—10^{-4}, *4*—$5\cdot10^{-4}$, *5*—10^{-3}, *6*—$2\cdot10^{-3}$, *7*—$4\cdot10^{-3}$, *8*—$6\cdot10^{-3}$ — $2\cdot10^{-2}$

с ростом концентрации растворов в общем совпадает с концентрационными эффектами, наблюдавшимися Цанкером [6]; обычно в наших спектрах более отчетливо выявлялось желтое свечение, малозаметное у Цанкера; желтое свечение Цанкер приписывал димерам, что соответствовало представлениям Ферстера [7] о механизме образования ассоциатов и их оптических свойствах. Описанные выше спектры леденцов, в которых при больших концентрациях желтое свечение димеров хорошо выявляется, подтверждают это предположение.

С целью доказательства невозможности объяснения концентрационных изменений спектров изменениями ионизации молекул в растворах, как это наблюдалось для акридиновых соединений Левшиным [2], была исследована обратимая зависимость pH раствора от концентрации акридина оранжевого. Было установлено, что изменение концентрации в логарифмическом масштабе от $3\cdot10^{-6}$ до $2\cdot10^{-2}$ г л⁻¹ вызывает пропорциональное изменение pH от 6,4 до 3,2. Согласно данным Цанкера [6], в области pH

от 6,5 до 1,5 краситель в растворе находится в виде однократно-ионизованного катиона. Таким образом, концентрационные изменения спектров акридина оранжевого происходят в области существования красителя в виде однократных ионов и должны быть отнесены за счет их ассоциации.

Интересно отметить, что деформации спектров в водных растворах и леденцах начинаются приблизительно с одинаковых концентраций красителя; при этом положение максимумов полос свечения в их спектрах совпадает. Из формы спектров флуоресценции леденцов следует, что относительное количество димеров в них ниже, чем в водных растворах соответствующих концентраций.

Цитированная литература

1. Левшин В. Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 397 (1956); Z. Phys., 43, 236 (1927).
2. Левшин Л. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 419 (1956).
3. Теренин А. Н., Ж. физ. химии, 18, 1 (1944).
4. Zanker V., Z. phys. Chem., 200, 250 (1952); Scheibe G., Zanker V., Z. Phys., 133, H. 1/2 (1952).
5. Свешников Б. Я., Кузнецова Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 433 (1956).
6. Zanker V., Z. phys. Chem., 199, 225 (1952).
7. Förster Th., Floureszenz organischer Verbindungen.— Göttingen, 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Л. В. ЛЕВШИН

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗАЦИИ НА СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ 9-АМИНОАКРИДИНА И ЕГО МОНОХЛОРПРОИЗВОДНЫХ

В предыдущей работе [1] было показано, что при ионизации молекул кридина и моноаминоакридинов спектры люминесценции этих соединений зменяются подобно их спектрам поглощения. При присоединении протона к кольцевому атому азота происходит длинноволновое смещение спектра люминесценции. При образовании двойных ионов с присоединением второго протона к аминогруппе спектр люминесценции смещается в сторону коротких волн и совпадает со спектром акридиния.

Такой картины не наблюдается при ионизации молекул 9-аминоакридина. При первичной ионизации его спектр люминесценции сдвигается в коротковолновую сторону; наоборот, при двойной ионизации наблюдается длинноволновое смещение спектра люминесценции. При этом спектры поглощения и люминесценции двойных ионов 9-аминоакридина не совпадают с соответствующими спектрами акридина. Возможно, что такое аномальное поведение спектров люминесценции 9-аминоакридина вызвано тем, что его молекулы имеют не аминное, а акридониминное строение, на существование которого указывалось в [2, 3]. Это предположение подтверждается также характером изменений спектров поглощения, наблюдаемых при ионизации молекул 4-аминопиридина, для которых аминное строение твердо установлено [4]. Эти изменения аналогичны изменениям, происходящим при ионизации молекул акридина и остальных моноаминоакридинов (длинноволновое смещение спектра поглощения при первичной ионизации и коротковолновое смещение при вторичной).

Исходя из иминного строения молекул 9-аминоакридина, можно предположить, что при ионизации первый протон присоединяется не к кольцевому атому азота, а к аминогруппе, вызывая коротковолновое смещение спектра. При двойной ионизации второй протон присоединяется к кольцевому атому азота, смещая спектр люминесценции в сторону длинных волн.

Описанный люминесцентный метод был применен нами для изучения ионизации молекул четырех монохлорпроизводных 9-аминоакридина (1-, 2-, 3-, 4-хлор-9-аминоакридинов). Изменения спектров поглощения этих веществ при ионизации недостаточно характерны, благодаря чему абсорбционная методика [5, 6] оказалась мало пригодной.

Выяснилось, что при ионизации этих молекул характер изменений их спектров люминесценции в общих чертах одинаков и совпадает с изменениями, наблюденными ранее у 9-аминоакридина [1]. В качестве примера на рис. 1 приведены изменения спектра люминесценции 4-хлор-9-аминоакридина, наблюдаемые при ионизации его молекул. Кривая *1* характеризует излучение неионизованных молекул (pH$>$12). При pH$\sim$1 происходит первичная ионизация, при которой спектр люминесценции смещается в сторону коротких волн (кривая *2*). Образование двойных ионов (в H_2SO_4) сопровождается очень сильным ($\sim$60 mμ) смещением спектра люминесценции в сторону длинных волн (кривая *3*). Общий вид изменений спектров люминесценции при ионизации молекул 9-аминоакридина и его монохлор-

производных позволяет предполагать одинаковый характер ионизации, а также одинаковое строение молекул этих соединений; таким образом, по-видимому, молекулы 1-, 2-, 3-, 4-хлор-9-аминоакридинов, подобно 9-аминоакридину, обладают акридониминным строением.

Рис. 1. Зависимость спектра люминесценции 4-хлор-9-аминоакридина от величины pH раствора: *1* — в спирте, pH > 12; *2* — в спирте, pH ~ ~ 1; *3* — в H_2SO_4

Введение хлора в различные положения акридинового кольца по-разному влияет на спектры люминесценции исследуемых молекул в зависимости от состояния их ионизации. На рис. 2 приведены спектры люминесценции этих соединений, молекулы которых находятся в неионизованном состоянии (pH>12). Из рисунка видно, что местоположение хлора не оказывает существенного влияния на величину смещения спектров люминесценции монохлорпроизводных по отношению к спектру 9-аминоакридина. Оно во всех случаях примерно одинаково и составляет 10—12 mμ. Форма же спектра люминесценции очень сильно зависит от положения, занимаемого хлором. Так, по форме спектр люминесценции 1-хлор-9-аминоакридина мало отличается от спектра 9-аминоакридина. Различия увеличиваются при переходе к 2-хлор-9-аминоакридину. Они осо-

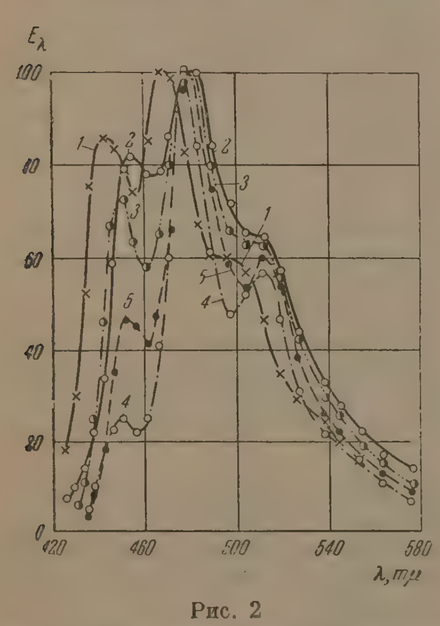


Рис. 2

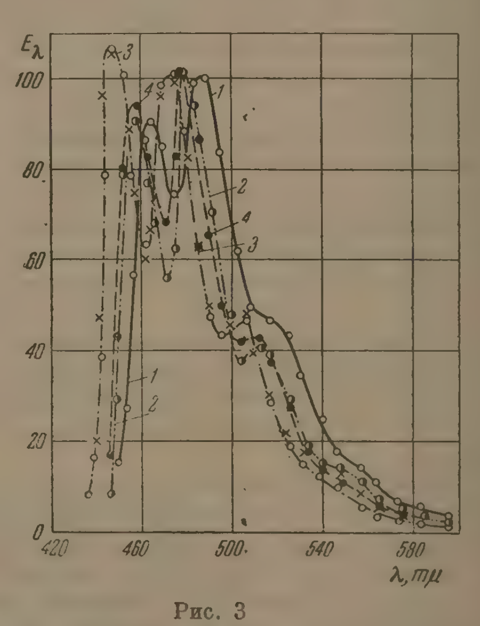


Рис. 3

Рис. 2. Сравнение спектров люминесценции неионизованных молекул 9-аминоакридина и его монохлорпроизводных: *1*—9-аминоакридин, *2*—1-хлор-9-аминоакридин, *3*—2-хлор-9-аминоакридин, *4*—3-хлор-9-аминоакридин, *5*—4-хлор-9-аминоакридин

Рис. 3. Сравнение спектров люминесценции моноионов 9-аминоакридина и его монохлорпроизводных: *1*—1-хлор-9-аминоакридин, *2*—2-хлор-9-аминоакридин, *3*—3-хлор-9-аминоакридин, *4*—4-хлор-9-аминоакридин; крестики на кривой *3*—9-аминоакридин

бенно возрастают у 3-хлор-9-аминоакридина, коротковолновый максимум которого более чем в три раза меньше соответствующего максимума 9-аминоакридина; таким образом, искажения формы спектра быстро увеличиваются при приближении хлора к кольцевому атому азота. Спектр

люминесценции 4-хлор-9 аминоакридина выпадает из этой последовательности; он занимает промежуточное положение между спектрами 2- и 3-хлор-9-аминоакридинов.

Возможно, что спектры люминесценции монохлорпроизводных искажаются из-за возникновения индукционного взаимодействия хлора с кольцевым атомом азота. Это взаимодействие возрастает по мере приближения хлора к кольцевому азоту. Оно достигает максимального значения у 3-хлор-9-аминоакридина. Уменьшение искажений спектра люминесценции у 4-хлор-9-аминоакридина, возможно, вызвано очень близким пространственным расположением хлора к кольцевому атому азота, благодаря которому индукционный эффект может оказаться несколько ослабленным.

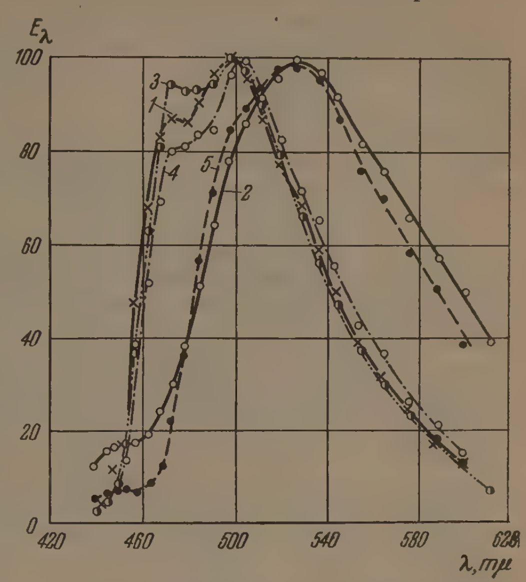


Рис. 4. Сравнение спектров люминесценции двойных ионов 9-аминоакридина и его монохлорпроизводных: *1*—9-аминоакридин, *2*—1-хлор-9-аминоакридин, *3* — 2-хлор-9-аминоакридин, *4*—3-хлор-9-аминоакридин, *5*—4-хлор-9-аминоакридин

По-иному сказывается влияние хлора на спектры люминесценции моноионов хлорпроизводных 9-аминоакридина (рис. 3). Из рисунка видно, что введение хлора очень мало влияет на форму спектра люминесценции. Его присутствие проявляется в большем или меньшем смещении спектра люминесценции в сторону длинных волн по отношению к спектру моноионов 9-аминоакридина. Смещение максимально у 1-хлор- и минимально (практически отсутствует) у 3-хлор-9-аминоакридина. У 2- и 4-хлор-9-аминоакридинов оно одинаково и занимает промежуточное положение.

Наблюденные закономерности хорошо объясняются индукционным эффектом, если предположить у моноионов этих соединений наличие концентрации электрического заряда у кольцевого атома азота. Однако такому предположению противоречат описанные выше аномальные изменения спектров люминесценции 9-аминоакридина [1] и его монохлорпроизводных, наблюдаемые при ионизации их молекул.

При двойной ионизации молекул 9-аминоакридина и его монохлорпроизводных влияние хлора выражено еще более отчетливо. В этом случае введение хлора может менять и форму, и расположение спектра люминесценции 9-аминоакридина. Из рис. 4 видно, что спектры люминесценции двойных ионов 1- и 4-хлор-9-аминоакридинов (кривые *2* и *5*) резко отличаются как по форме, так и по расположению (сдвинуты почти на 30 mμ в сторону длинных волн) от спектра двойных ионов 9-аминоакридина (кривая *1*). Вместе с тем они практически совпадают друг с другом. Спектры люминесценции двойных ионов 2- и 3-хлор-9-аминоакридинов также очень близки между собой (кривые *3* и *4*) и почти полностью совпадают со спектром люминесценции двойных ионов 9-аминоакридина.

Описанные закономерности можно объяснить наличием индукционного эффекта. При этом не существенно, из какой структуры этих молекул исходить. Действительно, как в случае аминной, так и в случае иминной структуры, положительные электрические заряды сконцентрированы в симметричных положениях у кольцевого атома азота и у азота аминогруппы. Будучи в непосредственной близости от этих положений, несмотря на

наличие около них положительного заряда, хлор, взаимодействуя с соответствующим азотом, вызывает значительные искажения спектра люминесценции. Находясь на примерно одинаковых расстояниях от кольцевого азота и азота аминогруппы в случае 1- и 4-хлор-9-аминоакридинов хлор вызывает практически одинаковые изменения спектров люминесценции этих соединений, которые почти полностью совпадают между собой.

При значительном удалении хлора от соответствующих атомов азота (переход к 2- и 3-хлор-9-аминоакридинам) указанное взаимодействие очень сильно ослабляется, благодаря чему спектры люминесценции двойных ионов этих производных очень близки как по форме, так и по расположению к спектру люминесценции двойных ионов 9-аминоакридина. Небольшое искажение спектров люминесценции этих веществ в области коротковолновых максимумов указывает на наличие слабого взаимодействия хлора с соответствующими атомами азота. Величина этого взаимодействия не совсем одинакова в обоих случаях, так как спектр люминесценции 9-аминоакридина занимает промежуточное положение между спектрами 2- и 3-хлор-9-аминоакридинов.

Автор приносит искреннюю благодарность А. Ф. Бехли за предоставление веществ, Ю. Н. Шейнкеру за ценные советы, а также А. П. Ховanскому и З. А. Горбуновой за помощь в работе.

Цитированная литература

1. Левшин Л. В., Хованский А. П., Оптика и спектроскопия, 2, 747 (1957).
2. Карякин А. В., Григоровский А. М., Ярославский Н. Г., Докл. АН СССР, 67, 679 (1949).
3. Карякин А. В., Шабля А. В., Докл АН СССР, 116, 969 (1957).
4. Близнюков В. И., Ж. общей химии, 22, 1204 (1952).
5. Craig D., Short L., J. Chem. Soc., 419 (1945).
6. Turnbull N., J. Chem. Soc., 441 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Э. В. ШПОЛЬСКИЙ и Л. А. КЛИМОВА

ВИБРАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ СПЕКТРА ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ КОРОНЕНА

1. В предыдущих работах нашей лаборатории [1], при исследовании люминесценции полициклических ароматических углеводородов ряда пирена мы изучали также длительное свечение (фосфоресценцию) в замороженных при 77° К растворах в спирте и в парафиновом масле. При этом было показано, что разности частот в спектрах фосфоресценции приблизительно совпадают с некоторыми разностями частот в спектре флуоресценции, как и надо было ожидать в соответствии с тем, что оба вида свечения обусловлены переходами с нижайших возбужденных уровней — сингулетного в случае флуоресценции и триплетного в случае фосфоресценции — к различным колебательным уровням нижнего состояния. Так как, однако, полосы при этом широки (100—150 $см^{-1}$), то совпадение было очень приблизительным, и никакой детальный вибрационный анализ был невозможен.

Если, однако, в качестве растворителя взять один из нормальных парафиновых углеводородов, то широкие полосы сужаются или расщепляются в «линии», измерение положения которых становится возможным с ошибкой, не превышающей 2—3 $см^{-1}$. Таким образом, например, был изучен спектр оранжево-желтой фосфоресценции пирена [2], имеющий очень простую структуру, и выполнен вибрационный анализ, который показал, что наблюдаемые в этом спектре частоты могут быть легко сведены всего к трем частотам: 406, 1235 и 1450 $см^{-1}$. Эти частоты принадлежат к числу самых сильных частот, при помощи которых интерпретируется спектр флуоресценции того же пирена.

2. Спектр фосфоресценции коронена, являющийся предметом настоящего сообщения, значительно сложнее. Однако, прежде чем переходить к его описанию и анализу, отметим некоторые черты характеристики фосфоресценции коронена. Коронен обладает чрезвычайно интенсивной фосфоресценцией, спектр которой простирается от ~5000 Å до ~6600 Å с очень сильным максимумом в зеленой части, ввиду чего свечение на глаз ярко-зеленое. Распределение интенсивности между флуоресценцией и фосфоресценцией таково, что на оба вида свечения приходится примерно по 50% (Мак-Клюр [3]), ввиду чего после установления стационарной интенсивности фосфоресценции свечение коронена, состоящее из синей флуоресценции и почти непосредственно к ней примыкающей и простирающейся вплоть до красной части фосфоресценции, имеет почти белый цвет. Закон затухания фосфоресценции — строго экспоненциальный (Мак-Клюр, В. Бредель), время затухания $\tau = 9$ сек. Кинетика разгорания фосфоресценции количественно не изучалась, но сравнительно медленное нарастание интенсивности легко заметно, так как оно продолжается несколько минут.

3. Спектр фосфоресценции коронена снимался нами либо одновременно со спектром флуоресценции при возбуждении группой ртутных линий у 3650 Å или линией 3135 Å, либо с помощью простейшего фосфороскопа при освещении нефильтрованным светом ртутной лампы ПРК. Применялись различные фильтры: черное («вудовское») стекло для выделения

группы 3650 Å, жидкий кобальто-никелевый фильтр толщиной 35 мм, комбинация фильтров УФ2 + ЖС9 (для выделения группы 3135 Å).

Спектры снимались на различных спектрографах: предварительные снимки делались на малом стеклянном спектрографе Фюсса (линейная дисперсия у 5000 Å — 60 Å мм$^{-1}$), более детальные — на стеклянном трехпризменном спектрографе ИСП-51 со средней камерой (линейная дисперсия 47 Å мм$^{-1}$ у 5000 Å и 87 Å мм$^{-1}$ у 6000 Å). Снимки с наибольшей дисперсией были сделаны для нас П. П. Феофиловым на спектрографе с дифракционной решеткой во втором порядке при линейной дисперсии 6,8 Å мм$^{-1}$. Наконец, в самое последнее время нами собрана и освоена установка с дифракционной решеткой (600 штрих мм$^{-1}$, 150 × 140 мм) при светосиле 1 : 15, дающая, вследствие увеличения фокусного расстояния, несколько большую линейную дисперсию (4,8 Å мм$^{-1}$). Время экспозиции колебалось от 2 до 9 час.

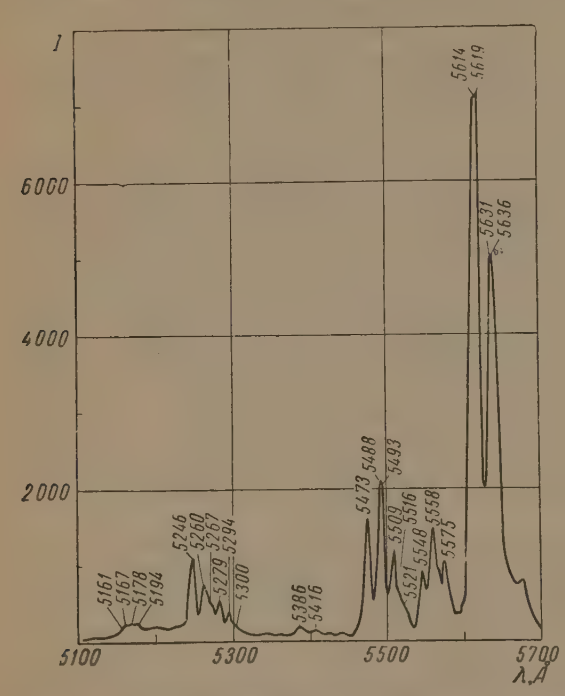


Рис. 2. Спектрограмма фосфоресценции коронена в гептане. Ось ординат — интенсивность *I*, выраженная числом фотонов

Кювета погружалась прямо в дьюар с жидким азотом, ввиду чего температура была 77,3° К.

4. На рис. 1 приведены фотографии определенного участка спектра фосфоресценции коронена, иллюстрирующие общую структуру спектра и ее зависимость от растворителя. Верхний спектр (рис. 1, *1*), в парафиновом масле, дает грубую структуру. Здесь видны два полных триплета, состоящих из широких полос, шириной ~150 см$^{-1}$ каждая. Эти триплеты мы в дальнейшем будем называть соответственно вторым и третьим. С коротковолновой стороны видна также часть первого триплета, состоящего из трех слабых полос.

На фотографиях 1, *2* и *3* отчетливо видно, что в *н*-гептане и в *н*-октане каждая из полос расщепляется на несколько «линий»; видно также изменение структуры спектра в сторону упрощения при переходе от растворителя *н*-гептана к *н*-октану.

Наконец, фотография 1, *4* представляет спектр в индивидуальном углеводороде со значительно бо́льшим числом углеродных атомов — в пентадекане. Видно, что «линии» снова расширяются и сливаются в полосы, не отличающиеся от полос, наблюдаемых в парафиновом масле или в этиловом спирте. Как уже указывалось в нашем сообщении на предыдущей конференции [4], это изменение характера спектра мы связываем с изменением размеров *c*-оси элементарной ячейки углеводорода-растворителя по отношению к размерам молекулы коронена: максимальные размеры молекулы коронена в плоскости σ-связей — 7,1 Å; размеры *c*-оси ячейки кристаллов нормальных парафинов, по данным Робертсона [5], изменяются в пределах от 8,7 до 12,8 Å при переходе от гексана к нонану.

Истинное распределение интенсивности в спектре для случая, когда растворителем является гептан, приведено на рис. 2. Он представляет

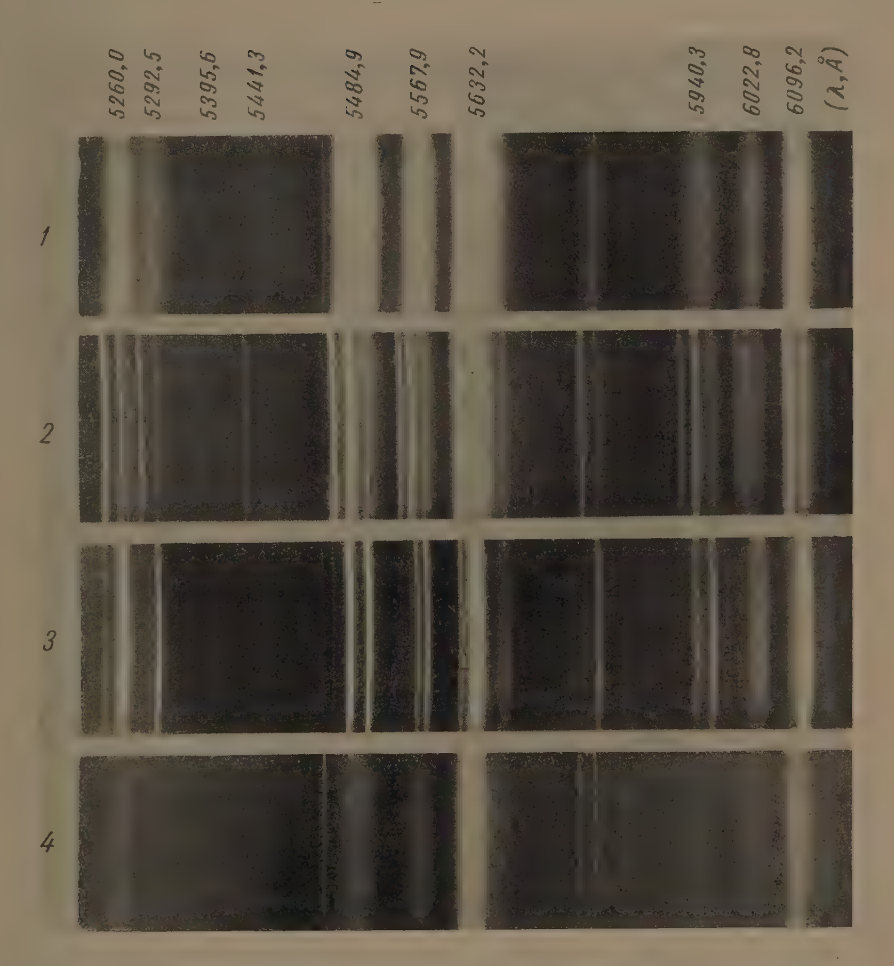


Рис. 1. Спектры фосфоресценции коронена в различных растворителях: *1*—в парафиновом масле, *2* — в *н*-гептане, *3* — в *н*-октане, *4* — в *н*-пентадекане

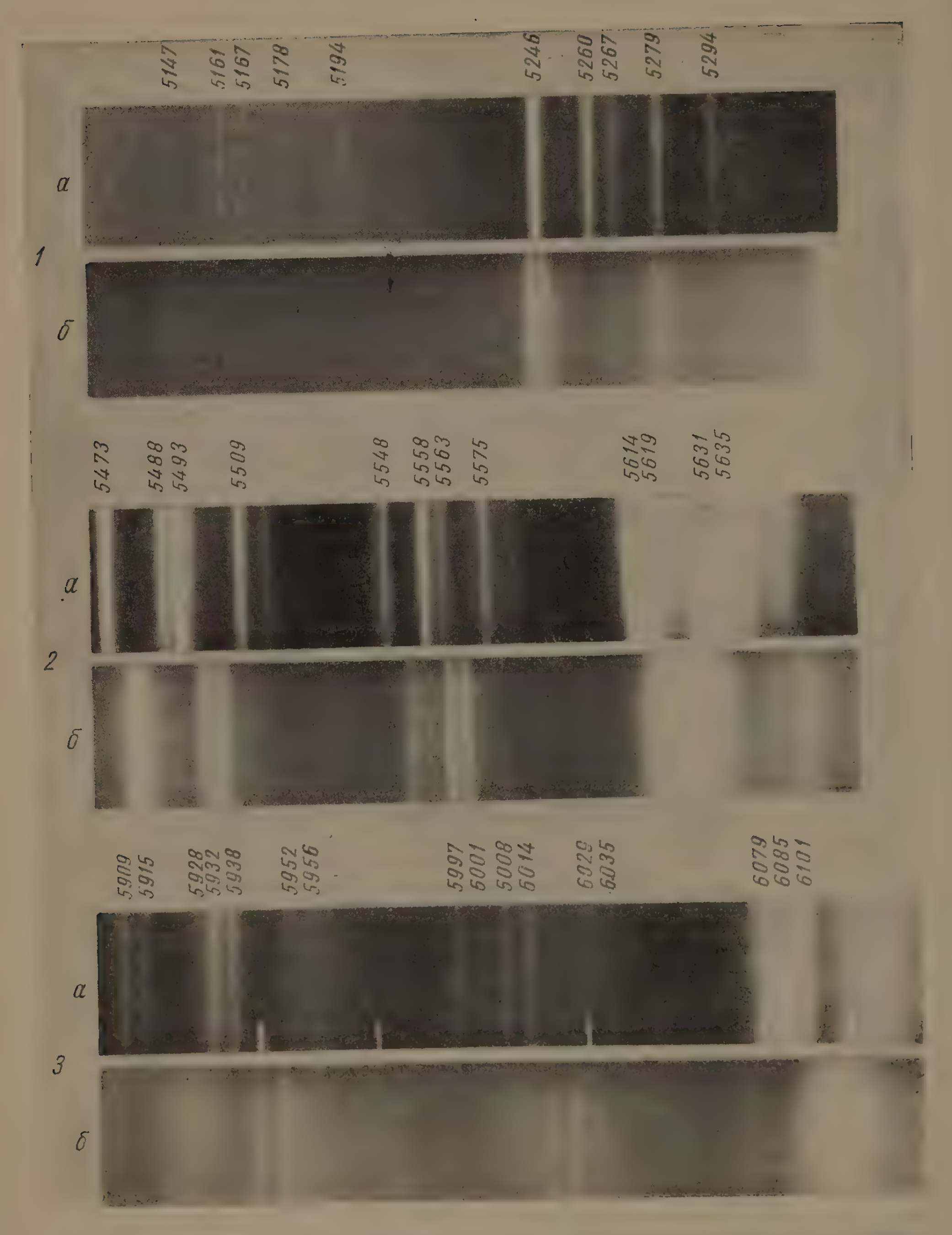


Рис. 3. Детальный спектр люминесценции коронена в двух растворителях: в *н*-гептане (*а*) и *н*-октане (*б*). Показаны триплеты: *1* — первый, *2* — второй, *3* — третий. Дифракционный спектрограф. Линейная дисперсия 6, 8 Å мм$^{-1}$

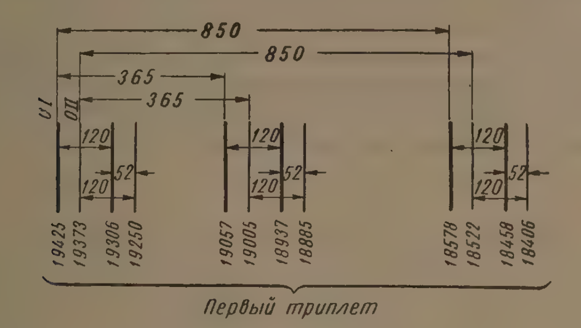
собой запись спектра фосфоресценции коронена в гептане, сделанную на регистрирующем спектрометре Непорента и Клочкова[6] и обработанную таким образом, чтобы цифры по оси ординат давали интенсивность, выраженную числом фотонов. Ясно видно огромное преобладание интенсивности в зеленой части спектра (между 5400 и 5600 Å). Дальнейшие (в сторону увеличения λ) части спектра снять не удается из-за падения чувствительности фотоумножителя в оранжево-красной части спектра.

5. Перейдем теперь к более детальному описанию и анализу спектров. Выше уже было указано, что весь спектр можно представить в виде трех триплетов, существенно различающихся своей тонкой структурой.

Первый триплет состоит из трех групп линий; каждую группу образуют четыре линии. Это показано на рис. 4. По интенсивности эти группы чередуются: слабая, средняя, слабая. По расстояниям в шкале частот все три группы в точности повторяют друг друга (см. рис. 4). На рис. 3, *а* представлены группы линий средней интенсивности в гептане и октане.

Второй триплет также состоит из трех групп линий, но, в отличие от первого триплета, эти группы друг друга не повторяют. Это ясно видно на рис. 3, *б*, который показывает, что при переходе в сторону длинных волн линии сближаются, сохраняясь, однако, в числе.

Третий триплет состоит из групп линий, кажущихся дублетами (рис. 3, *в*). Однако при более детальном рассмотрении становится ясным, что при тем-



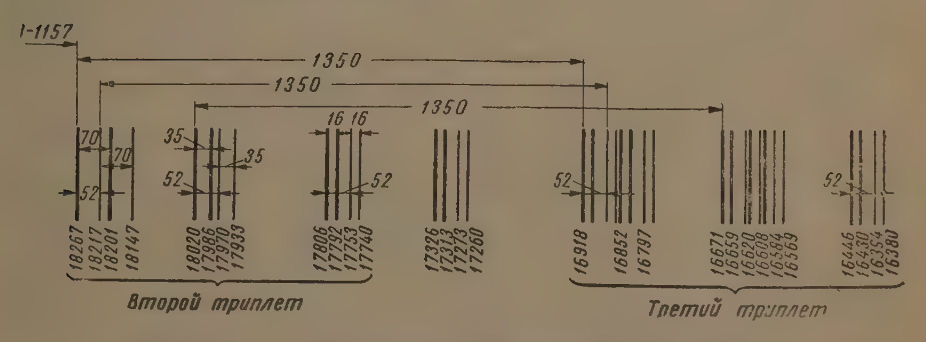


Рис. 4. Схематическое изображение спектра фосфоресценции коронена в гептане

пературе жидкого азота эти группы плохо разрешены даже при наибольшей использованной нами дисперсии. Соотношение между вторым и третьим триплетами можно описать следующим образом: каждой линии второго триплета соответствует в третьем тесная пара линий ($\Delta\nu = 14-15$ см$^{-1}$), расположенная от линии второго триплета на расстоянии 1350 см$^{-1}$.

6. При анализе спектра флуоресценции коронена нами было показано, что в каждом растворителе спектр может быть представлен в виде двух последовательностей, в точности повторяющих друг друга в шкале частот.

Эти последовательности в различных растворителях смещены относительно друг друга на разное расстояние (86 см$^{-1}$ — в гексане, 70 см$^{-1}$ — в гептане, 34 см$^{-1}$ — в октане), но в каждой последовательности расстояние линий в частотах не зависит от растворителя. Отсюда мы заключили, что каждая из последовательностей представляет электронно-колебательный спектр самой молекулы коронена или иначе — поскольку испускание спектра флуоресценции происходит с нижайшего уровня первого возбужденного состояния — каждая последовательность дает структуру колебательных уровней нормального состояния.

Оказывается, что аналогичным свойством обладают и спектры фосфоресценции коронена. Это показано на рис. 4, представляющем собой схематическое изображение спектра в гептане. Рассмотрение этой схемы показывает, что если выбрать за соответствующие переходам 0—0 первые две слабые линии 19 373 (очень слабая) и 19 425 (слабая), то спектр действительно может быть представлен в виде двух повторяющихся последовательностей, смещенных одна относительно другой на 52 см$^{-1}$. Слабая интенсивность первых линий легко объясняется двойным запретом: по интеркомбинациям (триплет — сингулет) и по симметрии. В гексане картина аналогичная, только смещение обеих последовательностей иное — оно равно 58 см$^{-1}$. Наконец, в октане также имеются две последовательности, но только очень тесно расположенные: постоянная разность частот узких дублетов, образующих спектр фосфоресценции гексана, $\Delta\nu = 15$ см$^{-1}$. Важно то, что все эти последовательности, выделенные из спектров в различных растворителях, совпадают между собой в пределах 1—3 см$^{-1}$. Это видно из сравнения третьего и шестого столбцов табл. 1. Таким образом, каждая последовательность должна представлять собой последовательность колебательных уровней основного состояния моле-

Таблица 1

Спектр фосфоресценции растворов коронена в *н*-гексане и *н*-гептане

Коронен в *н*-гексане			Коронен в *н*-гептане			Интерпретация
λ, Å	ν, см$^{-1}$	Δν, см$^{-1}$	λ, Å	ν, см$^{-1}$	Δν, см$^{-1}$	Δν, см$^{-1}$
1	2	3	4	5	6	7
5159	19 375	0	5161	19 373	0	0
5192	19 257	118	5194	19 250	122	120
5260	19 008	367	5259	19 007	366	365
5293	18 888	487	5294	18 885	488	120+365
5349	18 690	685	5350	18 686	687	
5398	18 523	852	5397	18 522	851	850
5432	18 406	969	5433	18 405	968	120+850
5490	18 213	1162	5488	18 217	1156	1157
5510	18 146	1229	5509	18 147	1226	1226
5563	17 970	1405	5563	17 970	1403	1405
5574	17 937	1438	5575	17 934	1439	1435
5630	17 757	1618	5631	17 753	1620	1618
5634	17 744	1631	5635	17 741	1632	1630
5790	17 273	2102	5790	17 273	2100	
5791	17 265	2110	5794	17 260	2113	
5926	16 868	2507	5928	16 863	2510	1157+1350
5930	16 859	2516	5932	16 852	2521	
5954	16 792	2583	5952	16 797	2574	1226+1350
5960	16 780	2595	5956	16 785	2588	
6014	16 624	2751	6015	16 620	2753	1405+1350
6018	16 609	2766	6019	16 608	2765	
6026	16 591	2786	6029	16 584	2787	1435+1350
6033	16 575	2802	6035	16 569	2802	
6100	16 390	2985	6097	16 394	2979	1630+1350
6015	16 377	2998	6101	16 380	2993	

кулы. Отсюда надо ожидать, что вибрационный анализ величин Δν должен обнаружить в них те же частоты, к которым приводит и анализ спектра флуоресценции. Такой анализ дается в последнем столбце табл. 1. Видно, что наблюдаемые разности частот могут быть легко сведены к ряду частот 120, 365, 850, 1157..., которые затем встречаются в комбинации с частотой 1350 $см^{-1}$.

Таблица 2

Длинноволновая часть спектра фосфоресценции раствора коронена в октане[7]

λ, Å	ν, $см^{-1}$	Δν, $см^{-1}$	Интерпретация
6157	16 240	3160	
6180	16 180	3220	
6277	15 930	3470	
6341	15 770	3630	
6386	15 660	3740	
6449	15 505	3895	1160*+2·1350
6472	15 450	3950	1230+2·1350
6501	15 380	4020	
6546	15 275	4125	1405+2·1350
6637	15 070	4330	1630+2·1350

* У нас 1157.

Боуэн и Броклехерст [7] опубликовали данные для спектра фосфоресценции коронена в октане. Применявшийся ими малый однопризменный спектрограф не позволил обнаружить тесное дублетное расщепление в октане. Поэтому их цифры следует рассматривать как средние из данных для обеих компонент дублета, и, ввиду близости этих компонент, должно быть удовлетворительное соответствие нашим цифрам для выделенной последовательности, независимой от растворителя. Это имеет место на самом деле. Преимущество данных Боуэна и Броклехерста перед нашими состоит в том, что, вероятно, благодаря свойствам использованных ими фотоматериалов они могли продвинуться значительно дальше нежели мы,— в красную часть. Их спектры простираются почти до 7000 Å, в то

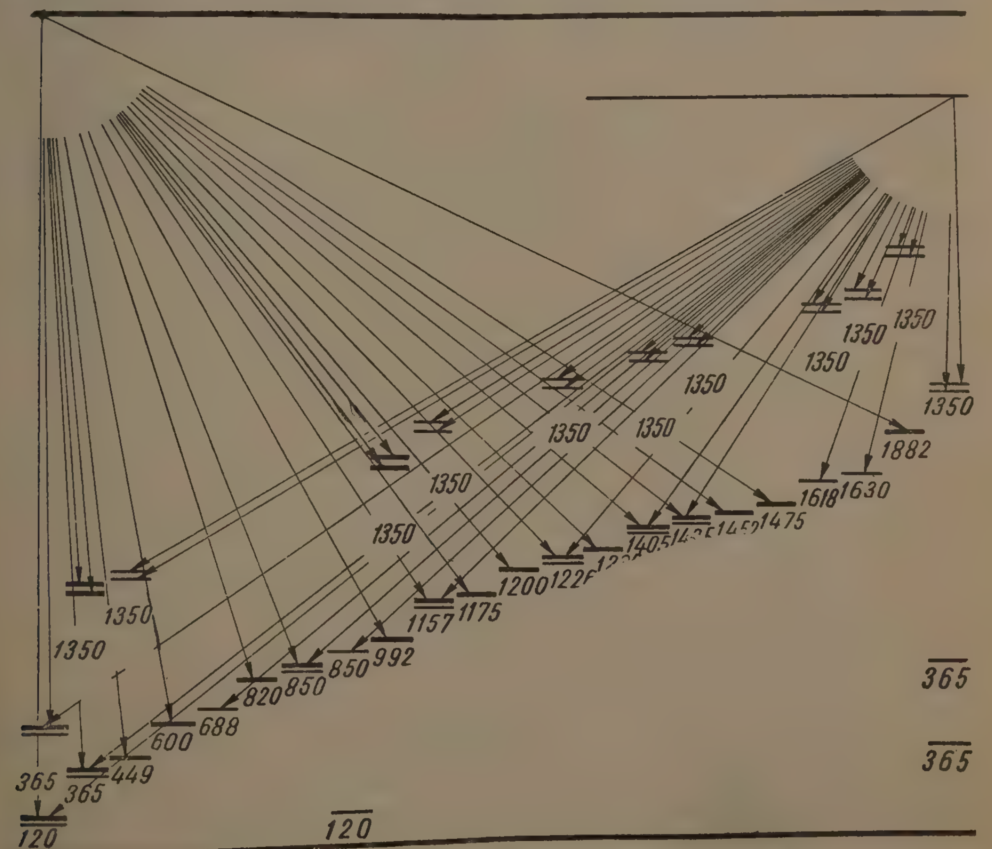


Рис. 5. Схема уровней и переходов молекулы коронена на основе спектров флуоресценции и фосфоресценции

время как мы не могли пойти дальше 6000. Между 6000 и 7000 Å Боуэн и Броклехерст зарегистрировали 11 линий, так что на самом деле число линий в этой области, наверное, превосходит 20.

Из табл. 2, воспроизводящей данные Боуэна и Броклехерста, видно, что эти данные могут быть интерпретированы при помощи повторения частот 1157, 1230, 1450, 1630 и удвоенной частоты 1350.

Отметим своеобразную особенность частоты 1350 $см^{-1}$: она встречается только в комбинациях с другими частотами и всякое ее появление сопровождается раздвоением уровня. Это ясно видно из рис. 5, который представляет схему уровней и переходов молекулы коронена, построенную на основе спектров флуоресценции и фосфоресценции. Эта схема прежде всего показывает, что ожидаемая общность уровней, выведенных из спектров флуоресценции и фосфоресценции, на самом деле имеет место. Не представлены только уровни 992 $см^{-1}$ и 3060 $см^{-1}$, соответствующие полносимметричным бензольным частотам. Это, вероятно, объясняется деформацией, а следовательно, нарушением симметрии молекулы в триплетном состоянии. Можно отметить, что аналогичные затруднения в интерпретации спектра фосфоресценции бензола были объяснены Пестейлем и Жмерли [8] именно деформацией молекулы в триплетном состоянии.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность Б. С. Непоренту и П. П. Феофилову за предоставление возможности воспользоваться их установками.

Цитированная литература

1. Ильина А. А., Шпольский Э. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 15, 585 (1951).
2. Шпольский Э. В., Гирджияускайте Э. А., Оптика и спектроскопия, 4,620 (1958).
3. McClure D. S., J. Chem. Phys., 17, 905 (1949).
4. Шпольский Э. В., Климова Л. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 471 (1956).
5. Robertson J. M., Organic Crystals and Molekules, p. 167. — Cornell University Press, 1953.
6. Непорент Б. С., Клочков В. П., Изв. АН СССР. Сер. физич., 20, 601 (1956).
7. Bowen E., Brocklehurst B., J. Chem. Soc., London, December, 4320 (1955).
8. Pesteil P., Zmerli A., Ann. de Phys., 10, 1079 (1955).

Т. Н. БОЛОТНИКОВА

СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЗАМОРОЖЕННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Данная работа непосредственно связана с циклом работ, посвященных исследованию тонкой структуры спектров флуоресценции ароматических углеводородов в замороженных растворах *н*-парафинов (температура 77° К) и проводимых под руководством Э. В. Шпольского.

В изученных ранее спектрах флуоресценции растворов многоядерных углеводородов (пирен, 3,4-бензпирен, коронен) обращал на себя внимание тот факт, что полосы флуоресценции при 77° К сравнительно узкие (100—150 см$^{-1}$) в обычных растворителях (спиртах, парафиновом масле) — в нормальных парафинах расщепляются на узкие линии таким образом, что каждой полосе соответствует в нормальных парафинах дублет или более сложный мультиплет (у бензпирена до 5 компонент) [1, 2].

Казалось, что наличие расщепления и является наиболее характерной чертой данного явления. Причина расщепления, несмотря на ряд попыток, оставалась невыясненной. При этом анализ спектров значительно затруднялся отсутствием независимых данных о частотах колебаний в нормальном состоянии.

Ввиду этого представлялось целесообразным исследовать в тех же условиях спектры более простых ароматических углеводордов, изученных и проанализированных ранее весьма детально в самых разнообразных условиях: в парах, растворах, в кристаллическом состоянии, а также в твердых растворах при низких температурах.

Н а ф т а л и н. Изучены спектры флуоресценции замороженных растворов нафталина в *н*-пентане, *н*-гексане, *н*-гептане, *н*-октане, этиловом спирте и парафиновом масле; для сравнения сфотографирован спектр кристаллического нафталина при тех же условиях (рис. 1). Из рис. 1 видно, что наиболее резок спектр раствора нафталина в пентане, а спектр раствора в гептане уже совершенно аналогичен спектру раствора в этиловом спирте или парафиновом масле. Для нафталина, таким образом, наблюдается зависимость характера спектра от величины цепочки молекулы растворителя: увеличение числа атомов углерода в молекуле растворителя ведет к размытию спектра. Аналогичный факт был отмечен уже раньше Шпольским и Климовой [3] для случая коронена и Шпольским и Гирджияускайте для случая пирена и бензпирена [2]. Однако если для коронена, пирена и бензпирена спектры оказываются резкими в интервале от гексана до декана, то для нафталина этот интервал ограничивается одним пентаном. Это легко объяснить малыми размерами молекулы нафталина (длина молекулы пентана 6,35 Å, нафталина 6,4 Å).

Естественно, что для детального анализа и сравнения с другими спектрами наиболее удобен, как самый резкий, спектр раствора нафталина в пентане. Сравнение спектра в петане со спектром кристаллического нафталина дает следующее (рис. 1).

1. Спектр раствора сдвинут относительно спектра кристаллического нафталина на 170 см$^{-1}$ в коротковолновую сторону.

2. Наиболее интенсивные линии обоих спектров могут быть совмещены.

3. В спектре раствора присутствует слабая линия $\nu_0 = 31731$ см$^{-1}$, аналога которой не наблюдается в спектре кристаллического нафталина. В соответствии с этой линией можно привести две слабые полосы в спектре кристаллического нафталина: 31476 и 31 642 см$^{-1}$ (среднее 31 559).

4. Для некоторых слабых линий не найдено аналогов в спектре кристаллического нафталина. К ним следует отнести: 31 073, 30 635, 30 575, 30 405, 29 483 и 29 009 см$^{-1}$. Кроме того, в спектре раствора с коротковолновой стороны каждой сильной линии имеется слабый спутник на расстоянии 30—40 см$^{-1}$.

5. В спектре раствора отсутствуют аналоги линий, идентифицируемых как результат проявления частот малых колебаний кристаллической решетки нафталина (31 023, 30 957 см$^{-1}$).

Детальный анализ спектра раствора нафталина в пентане показывает наличие двух систем линий (рис. 2): первая начинается непосредственно с линии $\nu_0 = 31\,731$ см$^{-1}$. Началом второй системы служит самая интенсивная линия спектра $\nu_3 = 31\,236$ см$^{-1}$, отстоящая от ν_0 на 495 см$^{-1}$. Наиболее интенсивные и характерные линии спектра принадлежат именно этой системе. В первой системе ν_3 является началом слабой прогрессии 1386 см$^{-1}$, во второй системе есть две прогрессии с тем же периодом: обе начинаются с двух самых интенсивных линий спектра $\nu = 31\,236$ и 30 804 см$^{-1}$.

Интересны результаты сравнения спектра замороженного раствора нафталина в пентане со спектром твердого раствора нафталина в дуроле, исследовавшимся Мак-Клюром с сотрудниками [4, 5].

Спектры поглощения и флуоресценции нафталина в дуроле изучались этим исследователем в свете, поляризованном вдоль кристаллических осей c' и b, параллельных короткой и длинной молекулярным осям, соответственно [4]. В спектре поглощения нафталина в дуроле найдено две различным образом поляризованных системы линий. Первая, поляризованная вдоль кристаллической оси b, начинается с полосы 0—0 и связывается с разрешенным симметрией электронным переходом типа $A_{1g} - B_{3u}$. Другая система поляризована вдоль оси кристалла c' (параллельно короткой молекулярной оси). Ее появление объясняется влиянием следующего электронного состояния молекулы с симметрией B_{2u} и связывается с возбуждением колебаний типа B_{1g} (только колебания этого типа могут менять поляризацию полос). Этим колебаниям приписываются значения частот 430 и 905 см$^{-1}$, соответствующие расстояниям первых интенсивных линий c' системы от начальной полосы b системы. В спектре флуоресценции нафталина в дуроле Мак-Клюром не найдено аналогов частот 430 и 905 см$^{-1}$ [5]. Вместо них там проявляются две полносимметричные частоты 509 и 938 см$^{-1}$. Удовлетворительного объяснения этого факта Мак-Клюром не найдено. Сопоставление спектров кристаллических растворов нафталина в пентане и в дуроле (рис. 2) показывает, что основные линии обоих спектров могут быть совмещены при сдвиге спектра в пентане на 177 см$^{-1}$. Две системы линий в спектре флуоресценции нафталина в пентане соответствуют двум различно поляризованным системам линий спектра нафталина в дуроле. Первые две линии второй системы в пентане отделены от слабой полосы 0—0 интервалами частот 495 и 927 см$^{-1}$, которые нельзя отнести к полносимметричным, так как в комбинациях достаточно отчетливо проявляется полносимметричная частота колебания молекулы нафталина 517 см$^{-1}$.

Соответствие двух поляризованных систем в дуроле двум системам в спектре в петане позволяет сделать предположение, что частоты 495 и 927 см$^{-1}$ в спектре флуоресценции нафталина в пентане являются аналогами частот 430 и 905 см$^{-1}$ спектра поглощения нафталина в дуроле. Тогда спектры замороженных растворов нафталина в *н*-парафинах можно считать действительно молекулярными электронно-колебательными спектрами. Небольшие изменения значений разностей частот можно объяснить влиянием на молекулу окружающей среды.

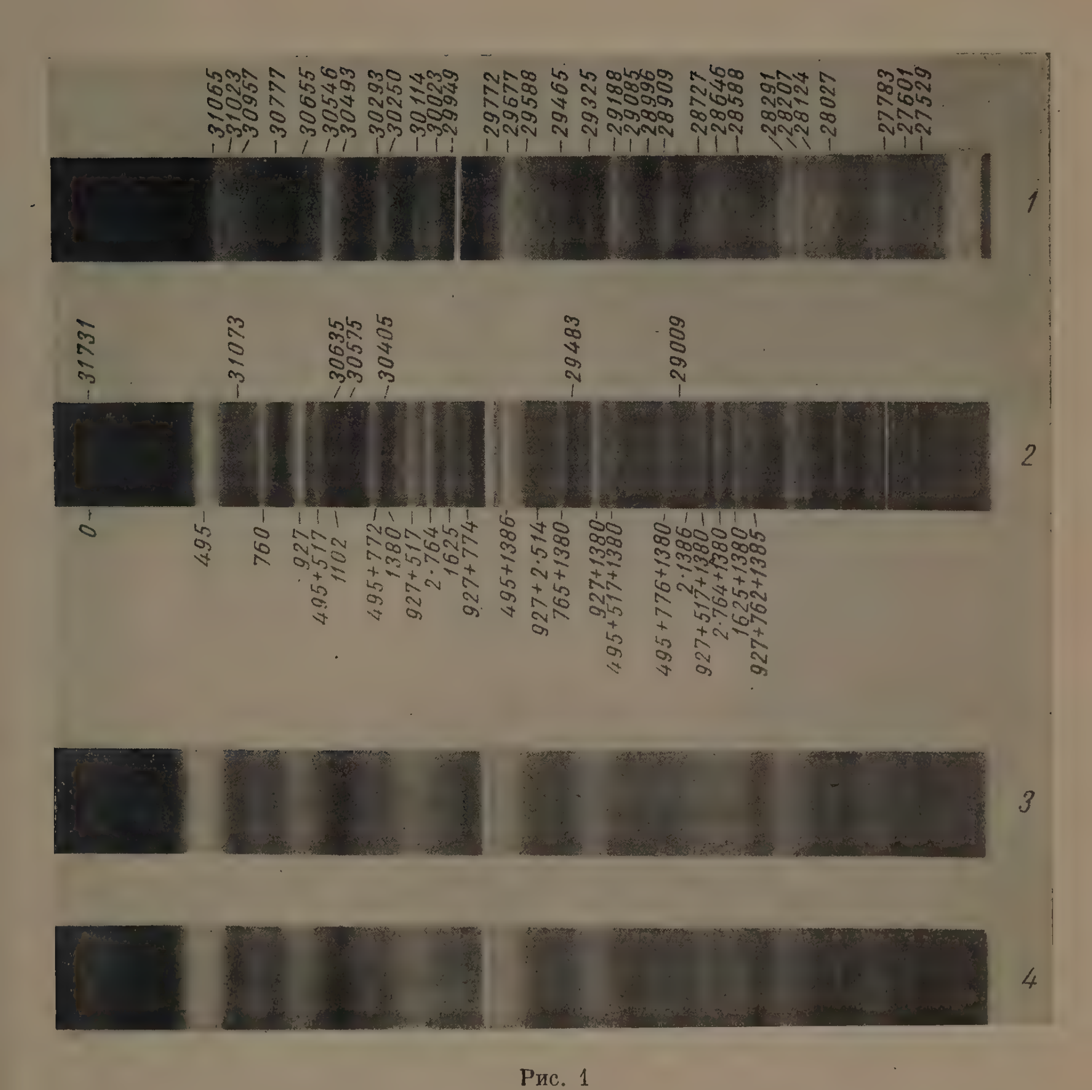


Рис. 1

Рис. 1. Спектры флуоресценции нафталина: *1* — кристаллический, *2* — раствор в пентане, *3* — раствор в гептане, *4* — раствор в этаноле. Температура 77 °K

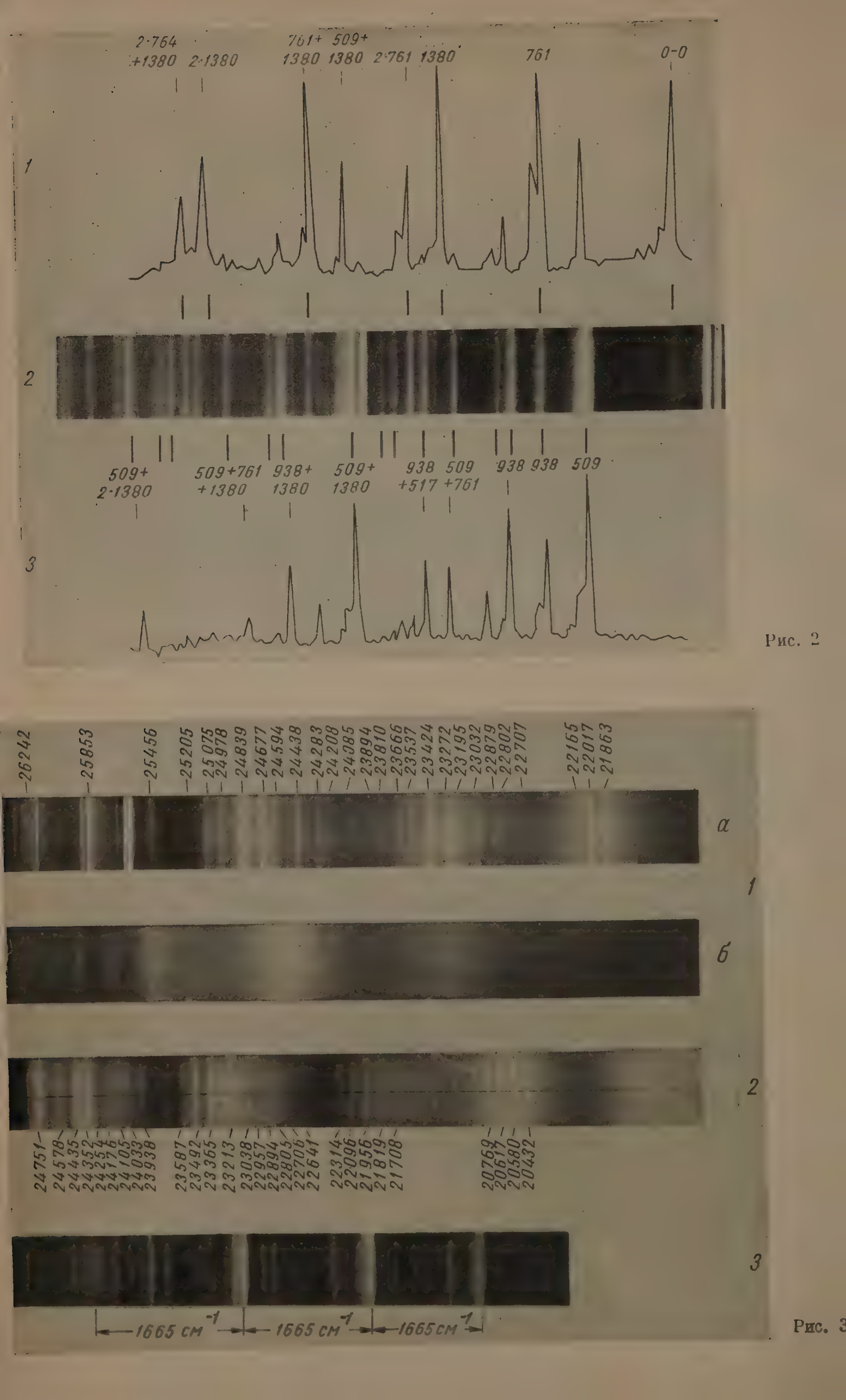

2·764
+1380
2·1380
761+
1380
509+
1380
2·761
1380
761
0-0
1
2
3
509+
2·1380
509+761
+1380
938+
1380
509+
1380
938
+517
509
+761
938
938
509
26242
25853
25456
25205
25075
24978
24839
24677
24594
24438
24283
24208
24085
23894
23810
23666
23537
23424
23272
23195
23032
22879
22802
22707
22165
22017
21863
а
б
24751
24578
24435
24352
24254
24176
24105
24033
23938
23587
23492
23365
23213
23038
22957
22894
22805
22706
22641
22314
22096
21956
21819
21708
20769
20617
20580
20432
1665 см⁻¹
1665 см⁻¹
1665 см⁻¹

Рис. 2

Рис. 3

Антрацен. Исследовались спектры флуоресценции кристалличекого антрацена и его растворов в пентане, гексане, гептане, октане, ноане и декане при температуре 77° К (рис. 3). Наиболее резкими являются пектры растворов в гептане и гексане. Центры групп линии спектров в расворах хорошо совмещаются с полосами спектра флуоресценции кристалличеcкого антрацена.

Все наблюдаемые линии интерпретируются как комбинации полносиметричных частот антрацена: 390, 1165, 1265, 1407, 1567, 1645 см$^{-1}$. Сравение со спектром флуоресценции смешанного кристалла антрацена в наталине [6] подтверждает нашу интерпретацию подавляющего большинтва полос. Существенно, что в спектре раствора антрацена в гептане соершенно отсутствуют частоты, соответствующие частотам, трактуемым как омбинации вибрационных частот антрацена с частотами колебания кригаллической решетки нафталина. Молекулярный характер спектра флуесценции раствора антрацена в гептане не вызывает сомнений.

Кроме нафталина и антрацена, нами исследовались спектры замороженых растворов 9,10-дихлорантрацена. Дихлорантрацен в растворах дает чень резкие спектры в гексане и гептане (рис. 3), которые состоят из четыех групп линии, из них три последние разделены интервалом в 1400 см$^{-1}$ олносимметричная частота колебания молекулы антрацена и дихлоранрацена).

Отметим, наконец, что резкий спектр флуоресценции в замороженных астворах *н*-парафинов дает также и антрахинон (рис. 3). В спектрах флуоесценции антрахинона отчетливо проявляется разность частот 1665 см$^{-1}$, оторая связана с самыми интенсивными линиями спектра и может быть тнесена к колебаниям карбонильной связи C=O. Необходимо отметить росающуюся в глаза периодичность спектра: характерные группы полос овторяются почти строго через 1665—1670 см$^{-1}$.

Исследование спектров флуоресценции замороженных растворов углеодородов в *н*-парафинах показывает, что структура резких спектров флуоесценции растворов нафталина, антрацена, 9,10-дихлорантрацена, антахинона не зависит существенно от растворителей.

Сравнение спектров замороженных растворов нафталина и антрацена о спектрами этих же соединений в других условиях позволяет сделать предположение о молекулярном характере спектров замороженных растворов е только этих, но и всех остальных исследовавшихся веществ. В таком лучае метод исследования спектров в замороженных кристаллических астворах раскрывает широкие возможности для анализа спектров сложых молекул.

Автор пользуется случаем, чтобы искренне поблагодарить Э. В. Шпольского за руководство и постоянный интерес к работе.

Цитированная литература

. Шпольский Э. В., Ильина А. А., Климова Л. А., Докл. АН СССР, 87, 935 (1952).
. Шпольский Э. В., Гирджияускайте Э. А., Климова Л. А., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 1, Изд. Львовск. университета, Львов, 1957.
. Шпольский Э. В., Климова Л. А., Материалы IV Всесоюзного совещания по люминесценции. Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 471 (1956).
. McClure D. S., J. Chem. Phys., 22, 1667 (1954).
. McClure D. S., J. Chem. Phys., 24, 1 (1956).
. Sidman J. W., J. Chem. Phys., 25, 115 (1956).

Рис. 2. Сравнение спектров флуоресценции растворов нафталина: *1* — в дуроле, -компонента; *2* — в пентане; *3* — в дуроле, *c'*-компонента [4]. Температура 77° К

Рис. 3. Спектры флуоресценции: *1а* — антрацен в гептане, *1б* — антрацен кристаллический; *2* — 9,10-дихлорантрацен в гексане; *3* — антрахинон в гексане. Температура 77°К

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. В. КАРЯКИН

ТУШЕНИЕ КИСЛОРОДОМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НАГРЕТЫХ АДСОРБАТОВ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

Ранее нами было установлено, что флуоресценция антрахинона и его производных в парообразном и адсорбированном состояниях тушится кислородом у тех соединений, которые имеют электронный уровень, соответствующий длине волны короче 500 mμ [1].

Особенно интересен тот факт, что на положение электронного уровня, а следовательно, на процесс тушения флуоресценции влияет положение заместителя в молекуле. Это можно объяснить, если учесть наличие внутримолекулярной водородной связи у тех производных антрахинона, у которых заместитель (OH, NH_2) находится в α-положении по отношению к группе C=O. Для таких веществ с помощью инфракрасной спектроскопии было убедительно показано (по изменению валентных колебаний групп OH и NH_2) наличие внутримолекулярной водородной связи не только у кристаллов, но и у паров [2, 3]. Образование внутримолекулярной водородной связи у производных антрахинона сопровождается образованием нового бокового шестичленного кольца, которое включается в электронное взаимодействие с остальной частью молекулы по «сопряженным» связям, способствуя обобществлению электронов молекулы, что выгодно энергетически. Одновременно с этим происходит перераспределение электронной плотности всей молекулы [4], что сказывается на понижении электронного уровня. Теперь становится понятным, почему у α(OH, NH_2)-производных антрахинона спектры поглощения и испускания сдвинуты в длинноволновую область спектра по сравнению со спектрами β-производных [1].

Образование внутримолекулярной водородной связи понижает реакционную способность OH, NH_2 и C=O-групп, и в первую очередь это сказывается на подвижности водородных атомов. Так, например, константа диссоциации для α-оксиантрахинона равна $3{,}2 \cdot 10^{-12}$, а для β-оксиантрахинона она равна $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ [5]. Для аминоантрахинонов константа диссоциации отличается только на один порядок [2]: она равна $8{,}1 \cdot 10^{-17}$ для α - NH_2 и равна $7{,}4 \cdot 10^{-16}$ для β - NH_2.

Электронный уровень не понижается для α-производных антрахинона, у которых в качестве заместителей имеются группы Cl, Br и NO_2, вследствие отсутствия внутримолекулярных водородных связей. Поэтому у названных производных антрахинона не наблюдается избирательного тушения кислородом их флуоресценции, зависящего от положения заместителя. Во всех случаях имеет место сильное тушение флуоресценции кислородом.

Однако у ряда производных антрахинона, находящихся в адсорбированном состоянии и имеющих электронный уровень, соответствующий длине волны больше 500 mμ, наблюдается все же некоторое тушение флуоресценции при возбуждении ртутной линией 366 mμ, хотя их флуоресценция в этом случае не должна испытывать тушения. Тушение флуоресценции адсорбатов происходит только за счет коротковолновой части спектра, которая возбуждается ртутной линией 366 mμ. Если возбуждать флуоресценцию

в максимуме длинноволновой полосы поглощения адсорбатов, то никакого тушения не наблюдается.

Далее было отмечено, что при нагревании таких адсорбатов в вакууме до температуры 100—200° С интенсивность желтой и красной полос флуоресценции ослабляется и появляются голубая и фиолетовая полосы флуоресценции с максимумами, лежащими в области длин волн короче 500 mμ (рис. 1). Охлаждение адсорбата приводит к первоначальной интенсивности длинноволновой полосы флуоресценции.

Уменьшение интенсивности длинноволновой полосы флуоресценции адсорбатов происходит не только в результате температурного тушения, но и за счет появления более коротковолновой полосы флуоресценции. Кислород так же сильно тушит последнюю. Кроме того, при повышенной температуре начинает тушиться и длинноволновая полоса флуоресценции. Однако обратимость тушения достигается не сразу после снятия давления кислорода, а только после длительной тренировки в вакууме в течение 10—12 час. Это указывает на более глубокое взаимодействие адсорбированной молекулы с кислородом после тушения ее флуоресценции.

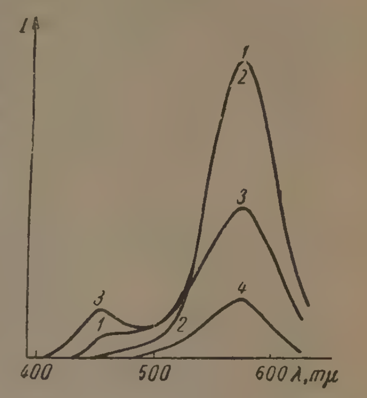


Рис. 1. Спектр флуоресценции адсорбата 1,5-диоксиантрахинона: *1* — в вакууме при 20° С, *2* — 150 мм O_2, *3* — в вакууме при 200°, *4* — 150 мм O_2 при 200°. *I* — интенсивность флуоресценции в условных единицах

Для изучения данного явления нами было исследовано тушение флуоресценции некоторых адсорбатов производных антрахинона (возбуждение ртутной линией 366 mμ) при различных температурах. Нагревание адсорбатов, находящихся на дне кварцевого сосуда, происходило в специальной печи, температура которой регулировалась контактным гальванометром. Измерения тушения флуоресценции адсорбатов 1,4-диоксиантрахинона (хинизарина), α-амино- и α-оксиантрахинонов показывает, что тушение с увеличением температуры уменьшается или же остается неизменным. Уменьшение тушения флуоресценции при повышении температуры следует связать с изменением поглощения адсорбатов в ультрафиолетовой области, которое определялось измерением рассеяния в этой области.

Так, для адсорбата 1,4-диоксиантрахинона (хинизарина) оказалось, что поглощение в ультрафиолетовой области значительно больше при комнатной температуре, чем при более высоких температурах (до 200°), при которых оно остается постоянным. В случае адсорбата α-аминоантрахинона, который тушится значительно сильнее (на 35%), чем другие адсорбаты (до 20%), поглощение в ультрафиолетовой области уменьшается скачкообразно, аналогично уменьшению интенсивности флуоресценции в тех же интервалах температур (50, 100, 150—200°). Для адсорбата α-оксиантрахинона, для которого не наблюдается изменения тушения флуоресценции с температурой, поглощение в ультрафиолетовой области остается неизменным.

В противоположность всем вышеописанным адсорбатам у адсорбата 1,5-диоксиантрахинона с ростом температуры увеличивается тушение флуоресценции (рис. 2); его поглощение остается неизменным во всем интервале температур.

Из данных по тушению кислородом флуоресценции адсорбата 1,5-диоксиантрахинона при различных температурах можно вычислить термический коэффициент активации, т. е. определить ту энергию, которая необходима для увеличения числа молекул, дающих голубую флуоресценцию.

Тушение кислородом флуоресценции адсорбатов может быть описано

газокинетической формулой [6]:

$$\frac{I_0}{I_p} = 1 + k_1 P_{O_2},$$

где I_0 — интенсивность флуоресценции в вакууме,

I_p — интенсивность флуоресценции в присутствии кислорода,

k_1 — коэффициент газокинетической формулы, в который входят вероятность тушения, сумма радиусов сталкивающихся частиц и длительность возбужденного состояния молекулы,

P_{O_2} — давление кислорода в мм.

Кроме того, коэффициент k_1 есть функция температуры, согласно нашим опытам, и, следовательно:

$$k_1 = f(T) = \alpha e^{-E/kT} \text{ или } \ln k_1 = -E/kT + \ln\alpha,$$

где E — энергия активации.

Строим график зависимости $\ln k_1$ от $1/T$, который приведен на рис. 3. Так как уравнение $\ln k_1 = -\frac{F}{kT}$ есть уравнение прямой линии, энергия активации — E — определяется угловым коэффициентом этой прямой. В результате вычисления она оказалась равной 1,6 ккал.

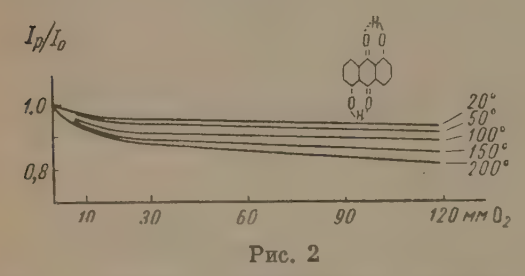


Рис. 2

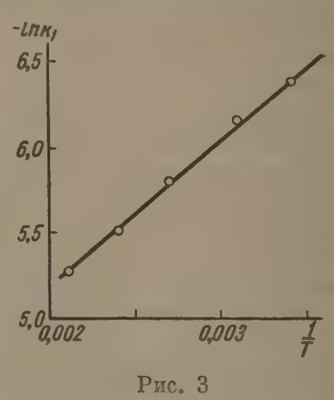


Рис. 3

Рис. 2. Тушение флуоресценции адсорбата 1,5-диоксиантрахинона при различных температурах

Рис. 3. Зависимость логарифма константы тушения $\ln k_1$ от температуры

Попытаемся объяснить указанные явления. Поглощение линии 366 mμ в результате подвода избыточной колебательной энергии приводит к разрыву внутримолекулярной водородной связи у некоторой части адсорбированных молекул.

У α-аминопроизводных антрахинона рвутся внутримолекулярные водородные связи у большей части молекул, чем у соответствующих оксипроизводных, вследствие того, что водородная связь между $C = O$ и NH_2 расположена вне плоскости. Молекула с разомкнутой внутримолекулярной водородной связью обладает уже иной системой электронных уровней, подобной системе уровней β-производных. Благодаря этому небольшая часть молекул дает флуоресценцию в синей части спектра, которая испытывает сильное и обратимое тушение кислородом.

Для адсорбатов α-амино- и α-оксипроизводных антрахинона и 1,4-диоксиантрахинона нагревание способствует дальнейшему размыканию водородной связи, но относительная доля флуоресценции, тушащейся кислородом, или уменьшается при увеличении температуры из-за уменьшения поглощения, или же остается постоянной (α-оксиантрахинон) благодаря тому, что тушится не только голубая, но уже и желтая люминесценция. В случае 1,5-диоксиантрахинона, имеющего самый высокий электронный уровень, соответствующий 505 mμ, нагревание способствует увеличению интенсивности голубой флуоресценции с максимумом 460 mμ, вследствие чего тушение флуоресценции также увеличивается.

Выводы

1. У производных антрахинона, имеющих заместитель в α-положении, электронный уровень лежит значительно ниже (соответствует длине волны более 500 mμ), чем для соответствующих β-производных, в результате наличия внутримолекулярной водородной связи между заместителем (OH или NH_2) и группой $C = O$.

2. Флуоресценция адсорбированных производных антрахинона, обладающих электронным уровнем, соответствующим длине волны короче 500 mμ, не тушится кислородом при возбуждении свечения в длинноволновом максимуме поглощения.

3. При возбуждении свечения в коротковолновом максимуме поглощения спектр флуоресценции становится более широким из-за увеличения интенсивности в коротковолновой его части, которая уже испытывает тушение. Нагревание адсорбатов способствует этому процессу, образуя иногда новые максимумы тушения (450—460 mμ), причем одновременно уменьшается интенсивность длинноволновой флуоресценции.

4. Возникновение флуоресценции в области короче 500 mμ у производных антрахинона, имеющих заместитель в α-положении, происходит из-за разрыва у части молекул внутримолекулярной водородной связи в результате подведения избытка колебательной энергии.

5. Кислород производит такое же сильное тушение коротковолновой полосы флуоресценции нагретых адсорбатов. Кроме того, начинает испытывать некоторое тушение и длинноволновая полоса.

6. Для адсорбата 1,5-диоксиантрахинона определен термический коэффициент, равный 1,6 ккал.

Цитированная литература

1. Теренин А. Н., Карякин А. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 13, 9 (1949); Карякин А. В., Ж. физ. химии, 23, 1346, 1359 (1949).
2. Flett M. St. C., J. Chem. Soc. (L), 1441 (1948); Peters R. H., Sumner H. H., J. Chem. Soc. (L) 2101, 1953; Josien M. L., Fuson N., Lebas I. M., Gregory T. M., J. Chem. Phys., 21, 331 (1953); Nadzi D., Sheppard N., Trans. Farad. Soc., 50, 911 (1954).
3. Шигорин Д. Н., Докунихин Н. С., Докл. АН СССР, 100, 323, 745 (1955); Шигорин Д. Н., Шемякин М. М., Щукина Л. А., Колосов М. Н., Менделевич Ф. А., Докл. АН СССР, 108, 672 (1956).
4. Перекалин В. В., Ж. общ. химии, 21, 129, 1057, 1329 (1951); Изв. АН СССР. Сер. физ., 18, 721 (1954).
5. Huttig G. F., Z. phys. Chem., 87, 129 (1914).
6. Кондратьев В. Н., Зискин М., Sow. Phys., 6, 293 (1934).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ А. В. КАРЯКИНА

Д. Н. Шигорин.— Для α-окси-и α-аминопроизводных антрахинона нами было установлено наличие прочной внутримолекулярной водородой связи, которая сохраняется в парах при температуре 280—300° С. Сильное влияние, оказываемое водородной связью на электронные и колебательные спектры производных антрахинона, показывает таблица.

Соединение	Электронные спектры поглощения (Финкель, Шигорин)		Спектры флуоресценции паров (Карякин*)	Инфракрасный спектр паров ν_{O-H}, ν_{N-H} $см^{-1}$ (Шигорин)
	в спирте	пары		
Антрахинон	326	312	480	
1-оксиантрахинон	402	385	550	~3100 (ш)**
2-оксиантрахинон	375	320	450	3620 (р)**
1,4-диоксиантрахинон	480	450	550	~3150 (ш)
1,8-диоксиантрахинон	430	420		~3150 (ш)
1,2-диоксиантрахинон	425	392		~3100 (ш) 3620 (р)
1-аминоантрахинон	480	420	530	3310 (р) 3485 (р)
2-аминоантрахинон	450	360	470	3210 (р) 3340 (р) 3455 (р)

* Карякин А. В., Ж. физ. химии, 23, 1346 (1949).
** ш — широкая полоса, р — резкая полоса.

Приведенные данные показывают определенный параллелизм между колебательными и электронными спектрами молекул. Отсутствие тушения кислородом флуоресценции α-производных антрахинона, по-видимому, связано с тем, что при возбуждении молекулы активное состояние группы C=O используется на упрочнение внутримолекулярной водородной связи или на усиление взаимодействия с α-заместителем. Таким образом, может произойти существенное снижение электронного уровня, а также группа C=O α-производных антрахинона может оказаться неактивной по отношению к парамагнитной молекуле кислорода. Усиление взаимодействия в мостике с водородной связью в возбужденном состоянии молекулы доказывается нашими данными по изучению флуоресценции замороженных растворов α- и β-производных антрахинона. Это согласуется с представлением А. Н. Теренина, связывающего наличие и отсутствие тушения флуоресценции производных антрахинона с относительным расположением сингулетных возбужденных и метастабильных (триплетных) уровней.

А. В. Карякин.— Положение длинноволновых максимумов спектров поглощения антрахинона и его производных в парообразном состоянии у нас несколько иное, чем у Д. Н. Шигорина, а именно: для антрахинона 325 mμ, для α-окиси 380mμ, для β-окси 375 mμ, для α- и β-амино 435 mμ. Приведенное Д. Н. Шигориным объяснения отсутствия тушения для α-производных антрахинона следут отвергнуть, так как наличие внутримолекулярной водородной связи сказывается главным образом на положении электронного уровня молекулы. Наличие и отсутствие тушения флуоресценции производных антрахинона детально разобрано в опубликованных наших работах, оно связывается с относительным расположением сингулетных возбужденных и метастабильных (триплетных) уровней.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Д. Н. ШИГОРИН, Н. А. ЩЕГЛОВА и Р. Н. НУРМУХАМЕТОВ

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ

В настоящей работе были исследованы спектры флуоресценции сильно разбавленных растворов ($c = 10^{-4} - 10^{-5}$ моль $л^{-1}$) антрахинона и его производных при температуре кипения жидкого азота (77° K). В качестве растворителей применялись *н*-гексан, *н*-гептан и *н*-октан. Была воспроизведена методика получения спектров, описанная Шпольским [1]. Возбуждение люминесценции производилось группой ртутных линий лампы ПРК-2 с фильтром Вуда ($\lambda = 365$ mμ). Все исследуемые вещества предварительно очищались либо многократной возгонкой в вакууме, либо были перекристаллизованы из диоксана или из спирта.

Тонкая колебательная структура была получена в спектрах флуоресценции антрахина и его β-производных: β-хлор-, β-метил- и β-аминоантрахинона (рис. 1, 2 и 3). Рассмотрим спектры антрахинона. Вид спектра сохраняется в разных растворителях, что указывает на принадлежность его молекуле антрахинона. Спектр имеет сложный вид и содержит большое число линий (от 24 до 58). Ввиду большого числа нормальных колебаний, соответствующих молекуле антрахинона, интерпретация колебательной структуры затруднена. Молекула антрахинона плоская и принадлежит к $D_{2h} = V_h$ симметрии. Для данной группы симметрии возможны 8 различных типов колебаний. Общее число колебаний равно 46. На каждый тип симметрии приходится, как показывают расчеты, по несколько колебаний.

Спектр антрахинона разделен наиболее интенсивными (главными) электронно-вибрационными полосами на несколько частей, в каждой из которых вид спектра повторяется. В свою очередь, главные полосы расщеплены на несколько компонент; то, что это действительно компоненты, а не близко расположенные линии, вытекает из сравнения спектров, снятых в различных растворителях: при переходе от гексана к октану меняется число компонент и характер расщепления, но положение полос и расстояния между ними сохраняются (таблица). Наиболее интенсивные электронно-вибрационные полосы антрахинона в гексане и октане расщеплены на три компоненты. В гексане наиболее интенсивна длинноволновая компонента, а в октане — средняя. Для β-хлорантрахинона в гексане главные полосы расщеплены на четыре компоненты. Наиболее слабая коротковолновая, наиболее интенсивная — вторая компонента; третья и четвертая компоненты имеют примерно одинаковые интенсивности. В октане же для β-хлорантрахинона остается всего три компоненты, причем наиболее интенсивна длинноволновая компонента. Во всех спектрах наблюдается стремление к выравниванию интенсивностей между компонентами внутри полосы при продвижении в длинноволновую область.

В спектрах всех соединений, дающих тонкую структуру, основной вид спектра сохраняется и имеет вид трехкратно повторенной картины в областях между интенсивными полосами. Соответствующие компоненты этих интенсивных полос, как и все соответственно взятые более слабые полосы, отстоят друг от друга на расстоянии, в среднем равном 1664 $см^{-1}$, которое соответствует полносимметричному C = O-колебанию в основном электронном состоянии (таблица).

Соединение	Положение одной из компонент в главных полосах, Å				Разности частот, см⁻¹		
	$\lambda_{нач}$	λ_1	λ_2	λ_3	$\nu_{нач}-\nu_1$	$\nu_1-\nu_2$	$\nu_2-\nu_3$
Антрахинон:							
в гексане	4591	4972	5420	5947	1668	1662	1638
в гептане	4571	4951	5390	5914	1677	1647	1644
в октане	—	4948	5392	5914		1662	1637
β-Хлорантрахинон:							
в гексане	4580	4960	5406	5928	1673	1661	1632
в гептане	4573	4952	5398	5925	1673	1668	1649
в октане	—	4953	5399	5930	—	1667	1660
β-Метилантрахинон:							
в гексане	4573*	4946	5390	5913	—	1666	1641
в гептане	4562	4939	5380	5895	1672	1660	1623
в октане	4573*	4942	5385	5906	—	1666	1639
β-Аминоантрахинон							
в гептане		4970	5418	5961	—	1663	1643

* Линия диффузная.

Эта разность, несколько бóльшая между полосами в коротковолновой части, монотонно убывает при продвижении в красную область спектра. Последнее свидетельствует об ангармоничности колебаний C = O. Именно это колебание наиболее активно проявляет себя в электронно-вибрационном спектре как в чистом виде (главные полосы), так и в суперпозиции со всеми остальными проявляющимися частотами. При переходе от фиолетовой к красной области спектра интенсивность указанных полос сначала возрастает, а по достижении некоторого максимума снова убывает, что объясняется, в согласии с принципом Франка — Кондона, увеличением межъядерного равновесного расстояния для возбужденного электронного уровня. Вследствие этого 0″ — 0′ переход маловероятен, и более интенсивными в спектре являются частоты, соответствующие переходам не на первые колебательные подуровни основного состояния, а на более высокие; при этом число наиболее интенсивных полос довольно велико.

Вопрос о природе расщепления электронно-вибрационного уровня подробно не исследован. По-видимому, природа этого расщепления связана с ориентацией флуоресцирующих молекул в кристаллической решетке растворителя.

Исследованные нами α-производные антрахинона дали спектры, сильно отличающиеся от рассмотренных выше. Они оказались сильно сдвинутыми в красную область и имели вид довольно размытых полос. Эти полосы, даже в грубых чертах, не повторяли вид спектра антрахинона. А некоторые α-производные (α-аминоантрахинон) вообще не давали видимой флуоресценции при возбуждении ртутной линией λ = 365 mμ.

Спектры исследованных α-производных: α-оксиантрахинона, α-хлорантрахинона, 1,5-диоксиантрахинона, 1,8-диоксиантрахинона, 1,4-диоксиантрахинона и β-оксиантрахинона представлены на рис. 4.

Особо нужно остановиться на спектре β-оксиантрахинона. Для него, как и для α-замещенных, наблюдается размытый в полосы и сдвинутый в красную область спектр. Это, по-видимому, можно объяснить сохранением для этой молекулы даже в нейтральных растворителях и при малых концентрациях межмолекулярных водородных связей. Очевидно, молекула β-оксиантрахинона находится в растворителе в виде ассоциатов: димеров или полимеров. Наличие межмолекулярного взаимодействия сказывается на π-электронной системе молекул и приводит к сильному увеличению вероятности перераспределения энергии между колебательными подуровнями.

5948 5915 5420 5390 4972 4947 4764 4721

5952 5914 5423 5390 4975 4951 4766 4727

5952 5914 5430 5392 4962 4949

Рис. 1. Флуоресценция антрахинона в *н*-углеводородах ($c \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ моль л$^{-1}$) при t 77° К: *1* — *н*-гексан, *2* — *н*-гептан, *3* — *н*-октан

1 5962 5945 5928 5915 5431 5419 5406 5383 4981 4973 4960 4937 4750 4742 4734 4718

2 5967 5945 5925 5434 5413 5398 4984 4967 4952 4752 4738 4724

3 5958 5930 5895 5429 5399 5366 4981 4953 4753 4737

Рис. 2. Флуоресценция β-хлорантрахинона в *н*-углеводородах ($c \approx 10^{-4} - 10^{-5}$ моль л$^{-1}$) при $t = 77°$ К: *1* — *н*-гексан, *2* — *н*-гептан, *3* — *н*-октан

1 5930 5913 5410 5390 4963 4946 4747 4725

2 5943 5918 5895 5420 5402 5380 4972 4956 4939 4752 4717

3 5930 5906 5410 5385 4970 4942 4744 4725

Рис. 3. Флуоресценция 2-метилантрахинона в *н*-углеводородах ($c \approx 10^{-4}$ — 10^{-5} моль л$^{-1}$) при t 77° K; *1* — *н*-гексан, *2* — *н*-гептан, *3* — *н*-октан

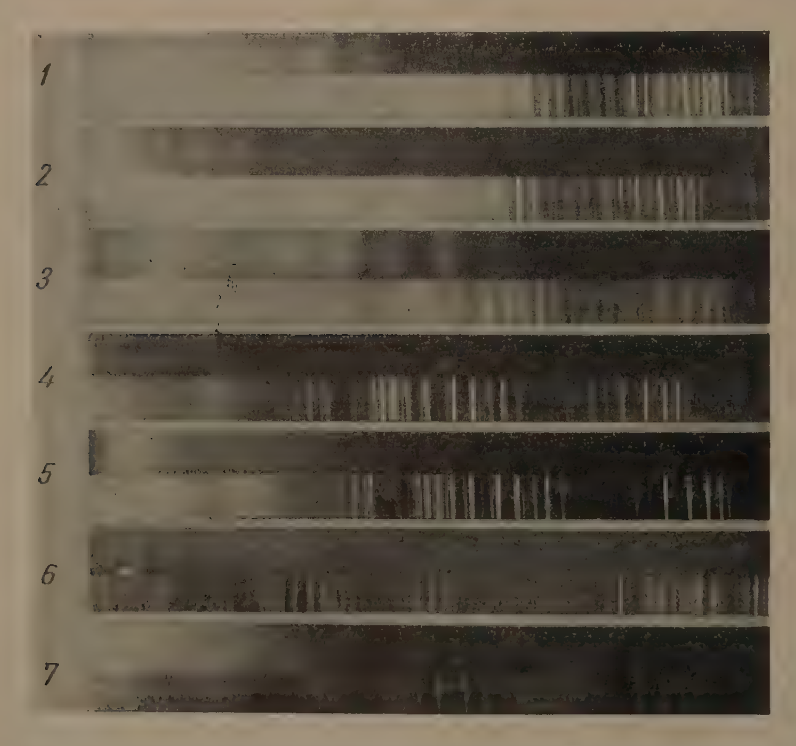


Рис. 4. Спектры флуоресценции некоторых производных антрахинона: *1* — α-оксиантрахинон (5558 Å), *2* — 1,8-диоксиантрахинон (5410 Å), *3* — 1,4-диоксиантрахинон (5248 Å), *4* — α-хлорантрахинон (5200 Å), *5* — 1,5-дихлорантрахинон (5220 Å), *6* — β-оксиантрахинон (5140 Å), *7* — 1,5-диоксиантрахинон (5680 Å). В скобках указано положение начальных полос

Учитывая особенности строения β- и α-производных антрахинона, можно объяснить различие в электронных и колебательных спектрах молекул этих соединений. В спектрах α-производных антрахинона имеет место взаимодействие β-заместителя (OH, NH_2 и т. п.) с группой C = O, которое приводит к образованию внутримолекулярной водородной связи или сильному взаимному влиянию групп друг на дуруга. В то же время заместители, находящиеся в β-положении (CH_3, NH_2, Cl), не могут осуществить подобного взаимодействия с группой C = O. Наличие внутримолекулярной водородной связи и сильного взаимного влияния групп C = O и заместителя у α-производных антрахинона должно отразиться как на положении электронных и колебательных уровней этих соединений, так и на перераспределении электронной и колебательной энергии внутри молекулы. Это, в конечном счете, должно сказаться на размытии энергетических уровней системы согласно соотношению $\tau \cdot \Delta E = h$. В то же время для β-заместителей это влияние во много раз слабее в силу того, что заместитель и группа C = O не связаны между собой непосредственным взаимодействием. Таким образом, водородная связь, включенная в систему с π-электронами, влияет на положение электронного уровня и во многих случаях сильно снижает его.

На положение электронного уровня оказывает некотроое влияние также природа α-заместителя, не способного образовать водородную связь. В этом случае заместитель и группа C = O могут существенно влиять друг на друга через π-электронное взаимодействие, поскольку они одновременно взаимодействуют с одним и тем же атомом углерода.

В электронных спектрах молекул мы имеем дело с возбужденным состоянием π-электронной системы. При этом наибольшая доля «ответственности» за положение электронного уровня молекулы антрахинона и его производных в возбужденном состоянии приходится на группу C = O: при возбуждении молекулы π-связь в C = O резко ослабляется ($n \rightarrow \pi^*$ переход, с возможным последующим переходом молекулы в триплетное состояние [2]). Переход группы C=O в активное состояние при возбуждении будет лишь усиливать взаимодействие в мостике с водородной связью. Таким образом, в возбужденном состоянии молекулы участие электрона атома водорода (или участие его *p*-орбиты) в π-электронном взаимодействии системы, по-видимому, становится еще более вероятным и значительно более эффективным.

Взаимное влияние C = O и α-заместителя, не образующего водородной связи, также должно усилиться в возбужденном состоянии молекулы.

Сопоставляя наши данные по флуоресценции замороженных растворов антрахинона и его производных с данными Карякина и Теренина по тушению флуоресценции кислородом и окисью азота [3], можно усмотреть параллелизм между избирательным тушением флуоресценции кислородом и изменениями в электронных [3] и инфракрасных [4] спектрах поглощения производных антрахинона.

Цитированная литература

1. Шпольский Э. В., Гирджияускайте Э. А., Климова Л. А., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, стр. 24.— Изд. Львовского университета, 1957.
2. Теренин А. Н., Ж. физ. химии, 18, 1 (1944).
3. Карякин А. В. и Теренин А. Н., Изв. АН СССР. Сер. физ., 13, 9 (1949); Карякин А. В., Ж. физ. химии, 23, 1332 (1949).
4. Шигорин Д. Н. и Докунихин Н. С., Ж. физ. химии, 29, 867 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. М. АГРАНОВИЧ

О ВЛИЯНИИ МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Введение

Миграция энергии электронного возбуждения в молекулярных средах вообще и в частности в молекулярных кристаллах является процессом, который во многих случаях обусловливает основные физические характеристики люминесценции. Речь идет о таких измеряемых величинах, как «технический» квантовый выход и время затухания люминесценции, спектральный состав и поляризация люминесценции и т. д. Специфика процессов миграции энергии электронного возбуждения в молекулярных средах обусловлена возможностью значительного перекрытия спектров испускания и поглощения. Это обстоятельство приводит к тому, что в молекулярных средах миграция энергии электронного возбуждения может осуществляться двумя способами: во-первых, в результате резонансного взаимодействия одинаковых молекул (экситонный механизм) и, во-вторых, в результате механизма реабсорбции (испускание фотона люминесценции в одном месте среды при последующем поглощении в другом). Роль обоих механизмов различными авторами оценивается по-разному. Так, Боуэн [1] в своих работах пренебрегает ролью реабсорбции. С другой стороны, Биркс [2] свою теорию процессов в сцинтилляционных счетчиках строит без учета экситонного механизма миграции энергии.

Сравнительная оценка роли обоих механизмов миграции энергии будет проведена несколько позже.

Наличие экситонного механизма миграции энергии учитывалось во многих работах [3—6] в предположении о диффузионном характере движения экситона. Однако только при помощи предположения о диффузии экситонов в целом ряде случаев невозможно объяснить ни большое время затухания τ люминесценции ($\tau_{кр} \geqslant \tau_{мол}$), ни ее спектральный состав, ни поляризацию. Для объяснения этих свойств необходим учет реабсорбции.

Попытки учесть реабсорбцию уже делались. Среди работ, в которых производился учет реабсорбции, следует отметить работы Галанина [7], Биркса [2] и Райта [8], где были получены приближенные выражения для времени затухания и квантового выхода люминесценции кристалла. Забегая вперед, отметим, что среди перечисленных только результаты Галанина [7] следуют в некоторых частных случаях из строгой теории и не требуют привлечения многочисленных экспериментальных параметров.

Общая теория миграции энергии электронного возбуждения в молекулярных средах должна, очевидно, учитывать все возможные механизмы миграции энергии. Как будет показано ниже, в рамках такой теории возможно рассмотрение люминесценции как чистых, так и примесных люминофоров.

Здесь будут рассмотрены три вопроса. В первом разделе будут изложены некоторые вопросы и результаты общей феноменологической теории миграции энергии в молекулярных средах. Во втором разделе рассматривается концентрационная зависимость относительной роли разных механизмов передачи энергии электронного возбуждения от основного вещест-

ва к примеси. В третьем разделе обсуждаются результаты квантовомеханического расчета вероятности передачи энергии свободного экситона примесной молекуле.

1. Теория миграции энергии электронного возбуждения

Эксперимент убедительно говорит о том, что независимо от энергии и сорта частиц, возбуждающих люминесценцию молекулярных кристаллов, спектральный состав света люминесценции всегда одинаков и соответствует электронному переходу из нижайшего возбужденного состояния в основное. Этот факт свидетельствует о высокой вероятности безызлучательных переходов системы из высоких состояний возбуждения электронов в нижайшее возбужденное состояние. Поэтому с большой точностью можно считать, что как излучательная (реабсорбция), так и безызлучательная (экситоны) миграция энергии в кристалле осуществляется из состояний, соответствующих этим нижайшим возбужденным состояниям электронов.

Как это следует из работ по теории экситонов [9, 10], в кристалле молекулярному электронному терму могут соответствовать несколько типов экситонных состояний (экситоны свободные, деформирующие и «локализованные»). Учет этого обстоятельства может оказаться существенным при изучении поляризации и особенно при низких температурах, так как поляризация люминесценции из разных экситонных состояний различна, а при низких температурах, по-видимому, можно говорить об относительной устойчивости различных экситонных состояний. При достаточно высоких температурах время жизни экситонного состояния относительно перехода в другое экситонное состояние может стать значительно меньше, чем время жизни электронного возбуждения по отношению к высвечиванию. В таких условиях, по крайней мере в рамках феноменологической теории, представляется более правильным говорить об одном «усредненном» типе экситонов.

Пусть $C_1(\mathbf{r}_1, t)$ — концентрация экситонов в точке $\mathbf{r}$ в момент времени t. Предположим, ради простоты, что люминофор занимает полупространство положительных значений x. Если возбуждение люминесценции производится светом, для функции $C_1(\mathbf{r}, t)$ может быть написано следующее интегродифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D\Delta C_1 - PC_1 + \Phi_0 e^{-\bar{k}x} + \frac{P}{4\pi}\int\limits_0^\infty E(\nu)\,\eta(\nu)\,k(\nu)\,d\nu \int\limits_V C_1(\mathbf{r}_1 t)\frac{{}^{-k(\nu)|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|^2}dV_1 +$$

$$+\frac{P}{4\pi}\int\limits_0^\infty E(\nu)\,\eta(\nu)\,k(\nu)\,d\nu \int\limits_V C_1(\mathbf{r}_1, t)\,\frac{e^{-k(\nu)|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|^2}\,\mathbf{r}_\nu(\cos\theta)\,dV_1. \qquad (1)$$

В уравнении (1) приняты следующие обозначения: D — коэффициент диффузии экситонов, P — полная вероятность исчезновения экситона за 1 сек., $\eta(\nu)$ — квантовый выход при возбуждении светом частоты ν; $E(\nu) = \rho(\nu) / \int\limits_0^\infty \rho(\nu)d\nu$; $\rho(\nu)$ — плотность вероятности испускания экситоном кванта частоты ν за 1 сек в результате высвечивания в любом направлении; $k(\nu)$ — коэффициент поглощения света частоты ν в кристалле; $\bar{k}$ — коэффициент поглощения падающего света, вектор $\mathbf{r}_2 = (-x_1, y_1, z_1)$. Уравнение (1) справедливо для изотропной среды и только в том случае, когда люминесценция не поляризована. В общем случае расчеты становятся более сложными.

Принятое в уравнении (1) приближение оказывается недостаточным для изучения поляризации люминесценции. Оно, однако, может быть вполне удовлетворительным для вычисления таких величин, как «техни-

ческий» квантовый выход, спектральный состав люминесценции и время затухания. Упомянутые характеристики люминесценции были точно найдены автором и Ю. В. Конобеевым из уравнения (1) без определения вида функции $C_1(\mathbf{r}, t)$, с помощью метода, близкого к методу Амбарцумяна [11] и являющегося его дальнейшим развитием (подробнее см. [12], где рассматриваются люминофоры произвольной толщины). Эффективность использованного метода обусловлена тем, что упомянутые выше характеристики выражаются в виде интегралов от функции $C_1(\mathbf{r}, t)$. Наиболее простой вид имеют искомые формулы в том случае, если не учитывать диффузию экситонов ($D = 0$) и отражение света люминесценции от поверхности кристалла (коэффициент отражения $\mathbf{r}_\nu$ $(\cos\theta) = 0$). В этом случае относительный выход $B(\nu, \theta)$ люминесценции света, выходящего из кристалла под углом θ к внешней нормали и отнесенный к 1 см² поверхности $x = 0$, определяется следующим образом:

$$B(\nu, \theta) = \frac{\rho(\nu)}{4\pi P} \gamma R(b(\nu)\sec\theta, \gamma), \tag{2}$$

где

$$R(\eta, \gamma) = \frac{C_0(0,\gamma)\, C_0(0,\eta)}{\eta+\gamma}, \tag{3}$$

$\gamma = \frac{\bar{k}}{k_0}$, $b(\nu) = \frac{k(\nu)}{k_0}$, $k_0 = k(\nu_0)$, ν_0 — среднее значение частоты света люминесценции, для которого имеет место максимум реабсорбции. Функция $C_0(0, \gamma) \equiv \varphi(x)$ удовлетворяет интегральному уравнению $\left(x = \frac{1}{\gamma}\right)$

$$\varphi(x) = 1 + x \int_0^\infty a(\nu)\, b(\nu)\, d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\varphi(x)\varphi(y)}{x+y}\, dy. \tag{4}$$

Функция $a(\nu) \equiv \frac{1}{2} E(\nu)\eta(\nu)$ обычно отлична от нуля в некоторой узкой области частот ($\nu \approx \nu_0$). Поэтому уравнение (4) приближенно можно заменить уравнением

$$\varphi(x) = 1 + \frac{q}{2} x \int_0^1 \frac{\varphi(x)\varphi(y)}{x+y}\, dy, \tag{5}$$

где $q \equiv 2 \int_0^\infty a(\nu)\, d\nu$, $q < 1$. Значения функции $\varphi(x)$ при $q < 0{,}4$ можно определить приближенно по формуле

$$\varphi(x) = 1 + \frac{q}{2} x \ln\left(1 + \frac{1}{x}\right). \tag{6}$$

При $q \geqslant 0{,}4$ значения $\varphi(x)$, удовлетворяющие (5), приведены в табл. 1. Если кривая $a(\nu)$ не является достаточно острой, значения функции $\varphi(x)$ можно уточнить методом последовательных итераций, подставляя решения уравнения (5) в правую часть уравнения (4) и т. д. Если выражение (2) просуммировать по всем телесным углам полусферы, получаем «технический» квантовой выход в зависимости от частоты ν*. Для определения времени затухания люминесценции приходится дополнительно найти

* Из соображений энергетического баланса легко показать, что полный «технический» квантовый выход в полубесконечном кристалле без учета диффузии экситонов определяется по формуле $Q_{\text{техн}} = 1 - \frac{1-Q}{\sqrt{1-q}}\, \varphi\left(\frac{1}{\gamma}\right)$, где Q — квантовой выход кристалла без реабсорбции.

Таблица 1

Значения функции $\varphi(x)$

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,90
0,0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
0,1	1,06	1,07	1,09	1,11	1,14	1,17	1,19
0,2	1,09	1,11	1,15	1,18	1,23	1,29	1,34
0,3	1,11	1,14	1,19	1,24	1,30	1,39	1,46
0,4	1,13	1,17	1,22	1,28	1,36	1,48	1,57
0,5	1,14	1,19	1,25	1,32	1,41	1,56	1,67
0,6	1,15	1,20	1,27	1,35	1,46	1,63	1,76
0,7	1,16	1,22	1,29	1,38	1,50	1,69	1,85
0,8	1,17	1,23	1,31	1,40	1,54	1,75	1,93
0,9	1,18	1,24	1,32	1,42	1,57	1,80	2,01
1,0	1,18	1,25	1,34	1,44	1,60	1,85	2,08
2,0	1,22	1,31	1,40	1,57	1,79	2,19	2,60
3,0	1,24	1,34	1,46	1,63	1,89	2,38	2,93
4,0	1,25	1,35	1,48	1,67	1,96	2,52	3,16
5,0	1,26	1,36	1,50	1,69	2,00	2,63	3,34
6,0	1,26	1,37	1,51	1,71	2,03	2,69	3,47
7,0	1,27	1,37	1,52	1,73	2,06	2,74	3,57
8,0	1,27	1,38	1,53	1,74	2,08	2,78	3,65
9,0	1,27	1,38	1,53	1,74	2,09	2,82	3,74
10,0	1,28	1,39	1,54	1,75	2,10	2,84	3,78
30,0	1,29	1,40	1,57	1,80	2,18	3,05	4,20
50,0	1,29	1,41	1,57	1,81	2,20	3,09	4,29
100,0	1,29	1,41	1,58	1,82	2,21	3,12	4,96
∞	1,29	1,41	1,58	1,83	2,24	3,16	4,46

решения следующих двух уравнений*:

$$\theta(x) = 1 + x\varphi(x)\int_0^\infty a(\nu)\,b(\nu)d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\theta(y)\varphi(y)}{x+y}\,dy \qquad (7)$$

$$\omega(x) = 1 + \theta^2(x) - \theta(x) + x\varphi(x)\int_0^\infty a(\nu)\,b(\nu)d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{\omega(y)\varphi(y)}{x+y}\,dy\,. \qquad (8)$$

Эти уравнения в q-приближении упрощаются:

$$\theta(x) = 1 + \frac{q}{2}\,x\varphi(x)\int_0^1 \frac{\theta(y)\varphi(y)}{x+y}\,dy\,,$$

$$\omega(x) = 1 + \theta^2(x) - \theta(x) + \frac{q}{2}\,x\varphi(x)\int_0^1 \frac{\omega(y)\varphi(y)}{x+y}\,dy\,.$$

При $q < 0{,}4$, $\theta(x) \approx \varphi(x)$, $\omega(x) \approx 2\varphi(x) - 1$.

Значения функций $\theta(x)$ и $\omega(x)$ в q-приближении приведены в табл. 2 и 3 для значений $q \geqslant 0{,}4$. В той области спектра люминесценции, где $k(\nu) \ll k_0$ среднее «экспоненциальное» время τ_{I} и среднее «интегральное» τ_{II} (оба в единицах $1/P$), определяются следующими формулами**

$$\tau_{I}(x) = \theta(x) + \theta(\infty) - 1, \qquad (9)$$

$$\tau_{II}(x) = \frac{\omega(x)+\omega(\infty)+\theta(x)\theta(\infty)-1}{\theta(x)+\theta(\infty)-1}\,. \qquad (10)$$

* Вспомогательные функции $\theta(x)$ и $\omega(x)$, как это следует из нижеследующих формул, определяют время затухания люминесценции [12].

** Здесь $\tau_{I} = \frac{1}{B(0)}\int_0^\infty B(t)\,dt$, $\tau_{II} = \int_0^\infty B(t)\,t\,dt \Big/ \int_0^\infty B(t)\,dt$.

Таблица 2

Значения функции θ (x)

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,8	0,95
0,0	1	1	1	1	1	1	1
0,1	1,07	1,09	1,12	1,15	1,21	1,32	1,47
0,2	1,10	1,13	1,18	1,24	1,34	1,54	1,78
0,3	1,12	1,17	1,23	1,32	1,45	1,74	2,10
0,4	1,14	1,20	1,27	1,38	1,55	1,92	2,39
0,5	1,16	1,22	1,31	1,43	1,63	2,07	2,65
0,6	1,17	1,24	1,34	1,48	1,71	2,22	2,90
0,7	1,19	1,26	1,36	1,52	1,77	2,35	3,14
0,8	1,19	1,28	1,38	1,55	1,83	2,47	3,35
0,9	1,20	1,29	1,40	1,58	1,88	2,61	3,55
1,0	1,21	1,30	1,47	1,61	1,94	2,73	3,76
2,0	1,25	1,35	1,53	1,76	2,25	3,45	5,21
3,0	1,28	1,40	1,59	1,85	2,43	3,86	6,13
4,0	1,28	1,42	1,62	1,94	2,54	4,13	6,74
5,0	1,30	1,43	1,64	1,97	2,61	4,35	7,25
6,0	1,30	1,44	1,66	2,00	2,67	4,49	7,62
7,0	1,31	1,45	1,67	2,03	2,71	4,60	7,92
8,0	1,31	1,46	1,68	2,04	2,73	4,68	8,12
9,0	1,31	1,46	1,69	2,05	2,76	4,74	8,37
10,0	1,31	1,46	1,69	2,06	2,78	4,82	8,51
30,0	1,33	1,49	1,73	2,08	2,91	5,26	9,67
50,0	1,39	1,49	1,74	2,14	2,94	5,35	9,92
100,0	1,33	1,49	1,74	2,15	2,96	5,43	10,13
∞	1,33	1,50	1,75	2,17	3,00	5,50	10,50

Таблица 3

Значения фракции ω (x)

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0,0	1	1	1	1	1	1	1
0,1	1,145	1,198	1,278	1,387	1,608	2,252	3,806
0,2	1,219	1,305	1,447	1,659	2,073	3,354	6,424
0,3	1,272	1,401	1,588	1,904	2,489	4,436	9,085
0,4	1,320	1,479	1,705	2,103	2,878	5,457	11,71
0,5	1,364	1,538	1,818	2,279	3,217	6,410	14,27
0,6	1,393	1,591	1,908	2,447	3,555	7,361	16,80
0,7	1,434	1,644	1,978	2,593	3,835	8,169	19,35
0,8	1,445	1,693	2,045	2,709	4,113	9,084	21,74
0,9	1,470	1,725	2,107	2,823	4,363	10,004	24,12
1,0	1,492	1,755	2,170	2,935	4,621	10,857	26,56
2,0	1,606	1,935	2,563	3,554	6,288	17,037	46,35
3,0	1,678	2,066	2,747	3,965	7,258	20,985	61,18
4,0	1,692	2,125	2,858	4,292	7,921	23,829	72,13
5,0	1,734	2,166	2,941	4,451	8,353	26,20	81,61
6,0	1,739	2,194	2,995	4,577	8,715	27,75	88,85
7,0	1,762	2,217	3,041	4,671	8,982	29,005	94,85
8,0	1,765	2,223	3,067	4,754	9,138	29,952	99,18
9,0	1,768	2,248	3,096	4,798	9,316	30,731	104,4
10,0	1,773	2,258	3,116	4,862	9,445	31,582	107,4
30,0	1,821	2,330	3,264	5,028	10,33	37,032	134,1
50,0	1,824	2,345	3,297	5,233	10,54	38,198	140,3
100,0	1,825	2,356	3,319	5,296	10,68	39,207	145,4
∞	1,827	2,371	3,341	5,387		40,177	154,3

Значения τ_I и τ_{II} приведены для $q \geqslant 0{,}4$ в табл. 4 и 5.

Если $x \gg 1$,
$$\tau_I = \tau_{II} = \frac{1}{1-q}, \tag{11}$$

если $x \ll 1$,
$$\tau_{II} \neq \tau_I = \frac{1-\frac{q}{2}}{1-q}, \tag{12}$$

и таким образом совпадают с формулами, полученными ранее автором [13] приближенным способом. Формула (11) впервые была получена Галаниным [7], однако без критерия применимости $x \gg 1$.

Если $q < 0{,}4$, $\tau_{II} \approx \tau_I$. В этом случае уравнение (7) дает

$$\theta(x) = 1 + x\int_0^\infty a(\nu)\, b(\nu)\, d\nu \ln\left(1 + \frac{1}{b(\nu)}\right). \tag{13}$$

Подставляя (13) в (9), находим:

$$\tau_{II} \simeq \tau_I = 1 + \frac{1}{2}\int_0^\infty E(\nu)\, \eta(\nu) d\nu \left[1 + xb(\nu) \ln\left(1 + \frac{1}{xb(\nu)}\right)\right]. \tag{14}$$

Эта формула также совпадает с полученной Галаниным [7].

Учет отражения света люминесценции несколько увеличивает величину τ. Если этот эффект мал, увеличение τ определяется выражением:

$$\Delta\tau = 3\int_0^\infty a(\nu)\, b(\nu)\, d\nu \int_0^{1/b(\nu)} \frac{zdz}{z+x} r_\nu [b(\nu) z], \tag{15}$$

или в q-приближении:

$$\Delta\tau = \frac{3}{2} q \int_0^1 \frac{zdz}{z+x} r_{\nu_0}(z). \tag{16}$$

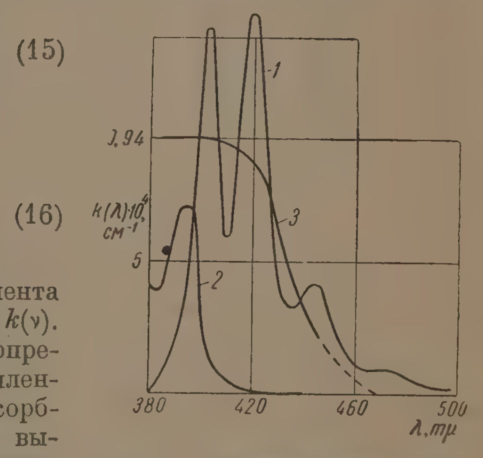


Рис. 1. Кристаллический антрацен (данные М. Д. Галанина): 1 — спектр люминесценции очень тонкого кристалла (практически без реабсорбции), 2 — спектр поглощения ($k(\lambda)$), 3 — спектр выхода

Для сравнения теории и эксперимента необходимо знать функции $\rho(\nu)$, $\eta(\nu)$, $k(\nu)$. Величины $\rho(\nu)$ и $\eta(\nu)$ должны быть определены в опытах с очень тонкими пленками (критерий см. ниже), когда реабсорбция несущественна. Перечисленные выше величины для антрацена при комнатной температуре были недавно измерены М. Д. Галаниным, который их нам любезно предоставил (рис. 1). Расчеты по формуле, которая была приведена ранее, дают значение $q = 0{,}72$. Для антрацена время затухания люминесценции было измерено Райтом [8]. Его результаты при освещении светом в области сильного поглощения (3000 — 3900 Å) для толстого кристалла дают при $\tau_{мол} = 6{,}4 \pm 0{,}2$ mμ сек, $\tau_{кр} = 18{,}0 \pm 0{,}5$ mμ сек, т. е. $\tau_{кр}/\tau_{мол} = 2{,}81$. Из рис. 1 следует, что $k_0 \approx 0{,}5 \cdot 10^4$ см$^{-1}$. В интервале 3000 Å $< \lambda <$ 3900 Å в среднем $k \geqslant 5 \cdot 10^4$ см$^{-1}$; таким образом, $x \equiv \frac{k_0}{k} \leqslant 0{,}1$. Из табл. 4 и 5 находим

$$\frac{\tau_{кр}}{\tau_{мол}} = \begin{cases} 2{,}5 & (\text{при } \tau_{кр} = \tau_I), \\ 2{,}8 & (\text{при } \tau_{кр} = \tau_{II}), \end{cases}$$

т. е. весьма хорошее согласие с экспериментом.

Благодаря возможному поверхностному тушению экситонов учет диффузии должен несколько понижать величину времени высвечивания. Од-

Таблица 4

Значения τ_{II}

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0,0	1,374	1,581	1,909	2,482	3,608	7,305	14,70
0,1	1,425	1,644	1,983	2,575	3,691	7,366	14,72
0,2	1,454	1,682	2,033	2,625	3,764	7,444	14,82
0,3	1,475	1,711	2,072	2,677	3,827	7,522	14,90
0,4	1,492	1,735	2,103	2,720	3,886	7,597	14,99
0,5	1,506	1,755	2,132	2,757	3,936	7,671	15,08
0,6	1,517	1,771	2,155	2,792	3,986	7,743	15,18
0,7	1,529	1,787	2,175	2,822	4,027	7,799	15,27
0,8	1,536	1,800	2,193	2,846	4,069	7,877	15,36
0,9	1,544	1,811	2,208	2,869	4,104	7,937	15,45
1,0	1,551	1,820	2,224	2,892	4,138	7,997	15,54
2,0	1,592	1,882	2,325	3,014	4,370	8,458	16,29
3,0	1,613	1,914	2,364	3,096	4,497	8,736	16,84
4,0	1,622	1,930	2,390	3,145	4,582	8,933	17,24
5,0	1,632	1,944	2,411	3,175	4,637	9,091	17,57
6,0	1,635	1,951	2,419	3,196	4,680	9,191	17,82
7,0	1,641	1,955	2,432	3,206	4,713	9,273	18,02
8,0	1,643	1,951	2,435	3,227	4,736	9,334	18,17
9,0	1,645	1,964	2,441	3,233	4,756	9,387	18,34
10,0	1,648	1,969	2,449	3,248	4,770	9,437	18,44
30,0	1,661	1,983	2,481	3,286	4,877	9,768	19,29
50,0	1,663	1,990	2,487	3,308	4,902	9,842	19,48
100,0	1,663	1,996	2,496	3,322	4,917	9,896	19,64
∞	1,664	1,996	2,498	3,335		9,960	19,90

Таблица 5

Значения τ_{I}

x	q						
	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95
0,0	1,33	1,50	1,75	2,17	2,96	5,50	10,50
0,1	1,40	1,59	1,87	2,32	3,17	5,82	10,97
0,2	1,43	1,63	1,93	2,41	3,30	6,04	11,28
0,3	1,45	1,67	1,98	2,49	3,41	6,24	11,60
0,4	1,47	1,70	2,02	2,55	3,51	6,42	11,89
0,5	1,49	1,72	2,06	2,60	3,59	6,57	12,15
0,6	1,50	1,74	2,09	2,65	3,67	6,72	12,40
0,7	1,52	1,76	2,11	2,69	3,73	6,85	12,64
0,8	1,52	1,78	2,13	2,72	3,79	6,97	12,85
0,9	1,53	1,79	2,15	2,75	3,84	7,11	13,05
1,0	1,54	1,80	2,17	2,78	3,90	7,23	13,26
2,0	1,58	1,85	2,28	2,93	4,22	7,95	14,71
3,0	1,61	1,90	2,34	3,02	4,39	8,36	15,63
4,0	1,61	1,92	2,37	3,11	4,50	8,63	16,24
5,0	1,63	1,93	2,39	3,14	4,57	8,85	16,75
6,0	1,63	1,94	2,41	3,17	4,63	8,99	17,12
7,0	1,64	1,95	2,42	3,20	4,67	9,10	17,42
8,0	1,64	1,96	2,43	3,21	4,69	9,18	17,62
9,0	1,64	1,96	2,44	3,22	4,72	9,24	17,87
10,0	1,64	1,96	2,44	3,23	4,74	9,32	18,01
30,0	1,66	1,99	2,48	3,25	4,87	9,76	19,17
50,0	1,66	1,99	2,49	3,31	4,90	9,85	19,42
100,0	1,66	1,99	2,49	3,32	4,92	9,93	19,63
∞	1,66	2,00	2,50	3,34		10,00	20,00

нако в случае антрацена, где $q = 0{,}72$, этот эффект мал, ибо, благодаря значительной реабсорбции, основное количество экситонов находится вдали от поверхности. Роль диффузии может стать существенной либо при малых q, либо в тех случаях, когда толщина кристалла становится меньше длины свободного пробега фотона люминесценции по отношению к захвату. Так как максимально реабсорбируют фотоны с $\nu \approx \nu_0$, учет диффузии существенен, если толщина кристалла $d \ll \frac{1}{k_0}$ (для антрацена $d \ll 2\,\mu$). В этих условиях отношение $\tau_{кр}/\tau_{мол}$ может стать меньшим единицы *.

Приведенные выше результаты относятся к полубесконечному кристаллу без учета диффузии экситонов. Общие формулы, учитывающие и диффузию экситонов и реабсорбцию, получены автором и Ю. В Конобеевым и в настоящее время табулируются. Результаты будут сообщены в дальнейшем.

2. Перенос энергии электронного возбуждения в органолюминофорах с примесями

При рассмотрении примесных органолюминофоров необходимо дополнительно к $C_1(\mathbf{r}, t)$ ввести функцию $C_2(\mathbf{r}, t)$ — концентрацию возбужденных молекул примеси и для обеих функций написать теперь уже два интегродифференциальных уравнения типа уравнения (1), которые бы учитывали все возможные процессы миграции энергии. Возникающие при этом уравнения здесь, однако, рассматриваться не будут, тем более, что некоторые результаты такого рассмотрения уже опубликованы [14].

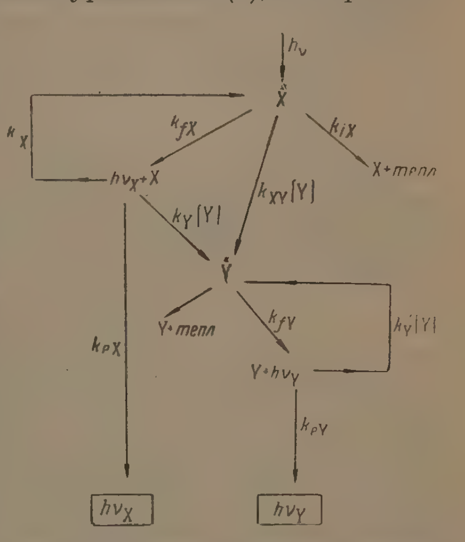


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая процессы миграции энергии в люминофоре при наличии примесей

Для выяснения некоторых качественных черт, которые присущи миграции энергии электронного возбуждения в примесных органолюминофорах, оказывается достаточным использование простейших схем миграции энергии, подобных тем, которые использовали Боуэн [1] и Биркс [2], и несколько обобщенных. Как известно, Боуэн не учитывал радиационного механизма передачи энергии от основного вещества к примеси, в то время как Биркс, наоборот, пренебрегал экситонным механизмом. В действительности оба механизма, вообще говоря, необходимо учитывать одновременно, ибо они обусловлены одной и той же причиной — перекрыванием спектров испускания основного вещества со спектром поглощения примеси. Схематически учет обоих механизмов представлен на рис. 2. Пусть N_1, N_2, N_3 и N_4 равны соответственно концентрациям возбужденных молекул основного вещества $\mathring{X}$, квантов люминесценции основного вещества $h\nu_X$, возбужденных молекул примеси $\mathring{Y}$ и квантов люминесценции примеси $h\nu_Y$. Предполагается, что переносом энергии от примеси к основному веществу можно пренебречь. Пусть стационарно в единице объема под влиянием облучения возбуждается A

---

* По-видимому, именно такая ситуация осуществлялась в опытах М. Д. Галанина с тонкими пленками.

молекул основного вещества. В этом случае для величин N_1, N_2, N_3 и N_4 можно написать, на основании рис. 2, следующую систему уравнений:

$$0=\frac{\partial N_1}{\partial t}=A-k_{XY}[Y]N_1-k_{fX}N_1-k_{iX}N_1+k_XN_2,$$

$$0=\frac{\partial N_2}{\partial t}=k_{fX}N_1-k_XN_2-k_{eX}N_2-k_Y[Y]N_2,$$

$$0=\frac{\partial N_3}{\partial t}=N_1k_{XY}[Y]+N_2k_Y[Y]-k_{iY}N_3-k_{fY}N_3+k'_Y[Y]N_4,$$

$$0=\frac{\partial N_4}{\partial t}=k_{fY}N_3-k_{eY}N_4-k'_Y[Y]N_4.$$

Смысл коэффициентов k, определяющих вероятности различных процессов, ясен из рис. 2, $[Y]$ — концентрация примеси.

Квантовый выход основного вещества и примеси определяются соотношениями

$$I_X=\frac{1}{A}N_2k_{eX},\quad I_Y=\frac{1}{A}N_4k_{eY}.$$

Решая написанную выше систему уравнений, находим

$$I_X=\frac{1}{\left(1+\frac{k_{iX}}{k_{fX}}+\frac{k_{XY}}{k_{fX}}[Y]\right)\left(1+\frac{k_X}{k_{eX}}+\frac{k_Y}{k_{eX}}[Y]\right)-\frac{k_X}{k_{eX}}},\tag{17}$$

$$I_Y=\frac{I_X}{\left(1+\frac{k_{iY}}{k_{fY}}\right)\left(1+\frac{k'_Y}{k_{eY}}[Y]\right)-\frac{k'_Y}{k_{eY}}[Y]}\left\{\frac{k_Y}{k_{eX}}[Y]+\left(1+\frac{k_X}{k_{eX}}+\frac{k_Y}{k_{eX}}[Y]\right)\frac{k_{XY}}{k_{fX}}[Y]\right\}.\tag{18}$$

Если концентрация примеси столь велика, что возможно самотушение молекул примеси, необходимо считать величину k_{iY} линейной функцией концентрации примеси: $k_{iY}=k_{iY}^{(1)}+k_{iY}^{(2)}[Y]$.

В том случае, когда тушение отсутствует $(k_{iX}=k_{iY}=0)$,

$$I_X=1-I_Y.$$

Если пренебречь экситонным механизмом, формулы (17) и (18) переходят в полученные Бирксом [2]. Наоборот, если учитывать только экситонный механизм, получаем формулы Боуэна [1]. Характерно, что в обоих случаях получаются одинаковые концентрационные зависимости. Именно это обстоятельство позволяло Бирксу успешно дискутировать с Боуэном. В общем случае присутствуют оба механизма. Из формулы (18) следует, что механизм Биркса существенен только при достаточно малых концентрациях примеси. Этот вывод подтверждается экспериментально [15]. В рамках более точного рассмотрения можно оценить область концентраций, где может быть существенен механизм Биркса. Оценки согласуются с данными эксперимента [15].

3. О вероятности захвата свободных экситонов примесью

Как следует из предыдущего, экситонный механизм передачи энергии от основного вещества к примеси во многих случаях может оказаться преобладающим. В связи с этим изучение характеристик экситонного механизма является весьма актуальным. Автором были проведены квантовомеханические расчеты вероятности захвата свободного экситона примесью [16]. Предполагалось, что в исходном состоянии энергия электронного возбуждения принадлежит молекулам основного вещества, а молекула примеси находится в основном электронном состоянии. На больших расстояниях от примеси состояние кристалла подобно состоянию идеального

кристалла, в котором распространяется экситонная волна. Определение волновой функции примесного кристалла может быть проведено по методу Лифшица [17]. В конечном состоянии энергия возбуждения локализована на примеси. Под влиянием взаимодействия оптических электронов молекул основного вещества и примеси система способна перейти из описанного выше исходного состояния в конечное состояние.

Как показывают расчеты (подробнее см. [16]), вычисленная величина вероятности согласуется с величиной, полученной из эксперимента [5]. Температурная зависимость выхода люминесценции примеси, которая определяется произведением вероятности передачи энергии от основного вещества к примеси на вероятность испускания кванта примесью, согласно проведенным расчетам, имеет вид кривой с максимумом. Эксперименты, проведенные Файдышем с сотрудниками [18] для системы нафтацен в антрацене, обнаружили такой максимум в области высоких концентраций примеси. Это обстоятельство становится понятным, если учесть, что при высоких концентрациях примеси экситонный механизм передачи энергии от основного вещества к примеси становится главным.

Появление температурного максимума при низких концентрациях примеси менее вероятно, ибо, если в этих условиях окажется существенным механизм Биркса, зависимость выхода люминесценции примеси от температуры будет обусловлена не только ростом перекрытия спектров, но (и это может оказаться существенным) также температурным тушением в молекулах как основного вещества, так и примеси. Температурный максимум при низких концентрациях примеси может, однако, появиться у тех веществ, для которых роль механизма Биркса мала при всех концентрациях примеси.

Цитированная литература

1. Bowen E. J., Mikiewicz E., Smith F. W., A **62**, 26 (1949).
2. Биркс Дж., Сцинтилляционные счетчики.— ИЛ, Москва, 1955.
3. Лашкарев В. Е., Карханин Ю. И., Докл. АН СССР, **101**, 829 (1955).
4. Файдыш А. Н., Докл. АН УССР, *6*, 215 (1955).
5. Агранович В. М., Кучеров И. Я., Файдыш А. Н., Научный сборник Киевск. Гос. унив. *1*, 27 (1956).
6. Simpson O., Proc. Roy. Soc., A **238**, 402 (1956).
7. Галанин М. Д., Тр. ФИАН СССР, 5, 340 (1950).
8. Wright G. T., Proc. Phys. Soc., B **68**, 241 (1955).
9. Давыдов А. С., Теория поглощения в молекулярных кристаллах,— Изд. АН УССР, 1951.
10. Рашба Э. И., Оптика и спектроскопия, **2**, 75 (1957).
11. Амбарцумян В. А., Астрон. ж., **19**, 30 (1942).
12. Агранович В. М., Конобеев Ю. В., Оптика и спектроскопия, **6**, *5* (1959).
13. Агранович В. М., Оптика и спектроскопия, **3**, 84 (1957).
14. Агранович В. М., Оптика и спектроскопия, **3**, 29 (1957).
15. Swank R. K., Buck I., Phys. Rev., **91**, 927 (1953); Krenz F. H., Trans. Farad. Soc., **51**, 172 (1955); Hanle W., Jansen H. G., Z. Naturforsch., **9a**, 791 (1954).
16. Агранович В. М., Оптика и спектроскопия, **4**, 586 (1958).
17. Лифшиц И. М., Ж. эксперим. и теор. физ., **18**, 293 (1948).
18. Кучеров И. Я., Файдыш А. Н., Укр. физ. ж., **2**, 68 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. Н. ФАЙДЫШ

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛОВ АНТРАЦЕНА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА И ПРИМЕСИ

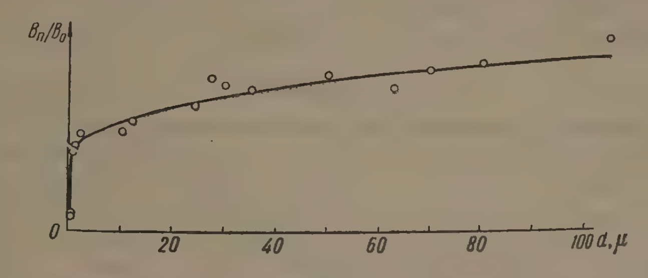
В кристаллах антрацена с примесью нафтацена наблюдается [1—6] интенсивная передача энергии электронного возбуждения от основного вещества — антрацена к примеси — нафтацену. Эффективность такой передачи энергии зависит от концентрации нафтацена, концентрации посторонних примесей и количества других различных дефектов [7], от коэффициента поглощения возбуждающего света [8], температуры [9], а также от размеров кристаллов [10]. В данной работе исследуется зависимость отношения квантового выхода люминесценции антрацена ($B_о$) к квантовому выходу нафтацена ($B_п$) от толщины кристаллов антрацена. Кристаллы различной толщины, в пределах от 200 до 0,15 μ, получались при плавлении предварительно приготовленной смеси антрацена и нафтацена между двумя пластинками стекла, находящимися под давлением. Возбуждение люминесценции проводилось линией ртутной лампы 365 mμ. Измерение интенсивности люминесценции производилось с помощью вакуумных фотоэлементов, токи которых усиливались на электрометрическом усилителе. Люминесценция антрацена и нафтацена выделялась фильтрами, которые благодаря специальному приспособлению могли легко заменять друг друга. Судя по разбросу экспериментальных данных, точность измерений равна примерно 20%. По-видимому, погрешности в основном обусловлены неоднородностью пленок и наличием микротрещин. Наиболее полно исследовались кристаллы антрацена с концентрацией нафтацена $C_п = 1 \cdot 10^{-4}$ моль моль$^{-1}$. Результаты измерений зависимости $B_п/B_0$ от размеров кристаллов представлены на рисунке. Кривая имеет характерный излом приблизительно около 0,9 μ. При уменьшении толщины кристалла от 200 до 1 μ отношение $B_о/B_п$ возрастает примерно в 2 раза, а при уменьшении толщины пленки от 1 до 0,15 μ $B_о/B_п$ возрастает приблизительно в 3,3 раза. Такой излом указывает на существование двух причин, влияющих на изменение $B_о/B_п$ при уменьшении толщины кристаллов.

В органических кристаллах передача энергии может осуществляться двумя путями: 1) вследствие поглощения примесью люминесценции основного вещества и 2) в результате захвата примесью экситонов, возникающих в кристалле. В работах [4, 5, 11—13] показано, что в кристаллах типа антрацена передача энергии в основном обусловлена миграцией экситонов и захватом их молекулами примеси. Исходя из такого механизма передачи энергии, можно объяснить наблюдаемую зависимость $B_о/B_п$ от размеров кристаллов следующим образом.

В толстых кристаллах ($d > 1$ μ) влияние толщины кристаллов на передачу энергии обусловлено реабсорбцией антраценом собственной люминесценции. Вследствие реабсорбции происходит превращение коротковолновых фотонов люминесценции основного вещества в экситоны. Такое восстановление экситонов должно привести к уменьшению $B_о$ и увеличению $B_п$. Снижение температуры значительно уменьшает реабсорбцию, а следовательно, уменьшает и зависимость $B_о/B_п$ от размеров кристаллов.

Такой эффект действительно был нами обнаружен при понижении температуры до —140° С.

Зависимость $B_0/B_п$ от толщины тонких пленок ($d<1$ μ) в основном обусловлена увеличением выхода экситонов на поверхность кристалла. Наличие любых дефектов в кристаллах, очевидно, должно благоприятствовать аннигиляции экситонов и, в частности, приводить к их излучению в моле-



Зависимость $B_п/B_0$ от размеров кристаллов антрацена с нафтаценом

кулах основного вещества, примыкающих к дефектам решетки [7, 14]. Естественно поэтому предположить, что на поверхности кристалла происходит интенсивная аннигиляция экситонов, сопровождающаяся излучением в молекулах основного вещества. При уменьшении толщины тонких пленок относительное число экситонов, выходящих на поверхность, увеличивается и поэтому увеличивается интенсивность излучения в молекулах основного вещества (B_0), а перехват экситонов примесью уменьшается и соответственно уменьшается излучение в молекулах примеси ($B_п$). Значительный рост $B_0/B_п$ (или падение $B_п/B_0$) должен наблюдаться при уменьшении толщины пленки кристалла, когда экситоны могут выйти на заднюю поверхность кристалла. Заметный выход экситонов на заднюю поверхность кристалла начинается при толщине пленки, равной сумме глубины проникновения возбуждающего света и среднего перемещения экситонов. Для кристаллов антрацена, при возбуждении линией 365 mμ, глубина проникновения возбуждающего света (когда интенсивность падающего света составляет около 5% от начальной величины) примерно равна 0,6 μ. По нашим расчетам, среднее перемещение экситонов равно 0,25 μ. Таким образом, значительный рост $B_0/B_п$ должен начаться при уменьшении толщины пленки примерно до 0,9 μ.

Количественный расчет влияния размеров пленки на $B_0/B_п$ можно сделать на основе предложенной автором [6] теории диффузионного движения экситонов в органических кристаллах.

При учете реабсорбции диффузионное уравнение движения экситонов имеет вид [15, 16]:

$$D\frac{d^2 f(r)}{dx^2} + \Phi_0 e^{-kx} - fp + p_{ов}\int_0^\infty \alpha(\nu)\,\varepsilon(\nu)\,k_1(\nu)\,d\nu \int_V f(r_1)\,\frac{e^{-k_1|r-r_1|}}{4\pi|r-r_1|^2}\,dV_1 = 0. \qquad (1)$$

Здесь f — концентрация экситонов; D — коэффициент диффузии экситонов; Φ_0 — число экситонов, образующихся в единице объема за 1 сек при $x=0$; p — вероятность исчезновения экситона в результате высвечивания, тушения в основном веществе и захвата экситона примесью; $p_{ов}$ — вероятность высвечивания экситона в основном веществе; k — коэффициент поглощения возбуждающего света; $k_1(\nu)$ — коэффициент поглощения люминесценции антрацена; $\varepsilon(\nu) = \frac{\rho(\nu)}{\int_0^\infty \rho(\nu)d\nu}$, а $\rho(\nu)$ — вероятность излучения фотона с частотой ν. Величина $\alpha(\nu)$ определяет тушение при воз-

буждении в антистоксовой области. Согласно [17] для антрацена до $\lambda \approx 415\,m\mu$, $\alpha(\nu)\approx 1$, а при $\nu \approx 425\,m\mu$ α уменьшается примерно на 15%. Для реабсорбируемой области люминесценции антрацена можно для α взять среднее значение, равное 0,9.

Поглощение света примесью — нафтаценом незначительно и в этом уравнении не учитывается.

Как и в работе [6], предполагается, что вероятность p является линейной функцией концентрации примеси:

$$p = p_0 + p_п C_п, \qquad (2)$$

где p_0 — вероятность исчезновения экситона в результате высвечивания и тушения в основном веществе, $p_п$ — вероятность захвата экситона примесью, отнесенная к единичной концентрации, $C_п$ — концентрация примеси. Полагая, что на поверхности кристаллов происходит интенсивная аннигиляция экситонов, для граничных условий можно положить: $f(0) = 0$; $f(d) = 0$, где d — толщина кристалла.

При исследовании влияния толщины кристалла на $B_0/B_п$ можно рассмотреть два крайних случая. В одном случае, когда толщина пленок меньше 0,9—1 μ, реабсорбция небольшая и поэтому можно пренебречь реабсорбционным членом в уравнении (1). Во втором случае будем рассматривать очень толстые кристаллы (в опытах они имели толщину порядка сотен микрон), для которых можно положить $d = \infty$.

В первом случае ($d < 1\ \mu$) общее решение диффузионного уравнения имеет вид:

$$f(x) = Ae^{-\lambda x} + Be^{\lambda x} + Ce^{-kx}, \qquad (3)$$

где

$$C = \frac{\Phi_0}{p - Dk^2}; \quad A = \frac{\Phi_0}{p - Dk^2}\,\frac{e^{\lambda d} - e^{-kd}}{e^{-\lambda d} - e^{\lambda d}}; \quad B = \frac{\Phi_0}{p - Dk^2}\,\frac{e^{-kd} - e^{-\lambda d}}{e^{-\lambda d} - e^{\lambda d}}.$$

Параметр λ есть обратная величина длины диффузионного смещения экситонов: $\frac{1}{\lambda} = e = \sqrt{\frac{D}{p}}$.

В соответствии с линейной зависимостью p от концентрации зависимость λ от концентрации имеет вид:

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{1 + \gamma C_п}, \qquad (4)$$

где λ_0 — значение λ при $C_п = 0$, а $\gamma = p_п / p_0$.

Число фотонов, поглощенных кристаллом в объеме с единичным сечением, равно

$$\int_0^d \Phi_0 e^{-kx} dx = \frac{\Phi_0}{k}(1 - e^{-kd}). \qquad (5)$$

Считая, что примесь захватывает экситоны только внутри кристалла, для квантового выхода люминесценции примеси (относительно полного поглощения в кристаллах антрацена) получим

$$B_п = \left[H\alpha_п p_п C_п \int_0^d f(x)\,dx\right] : \frac{\Phi_0}{k}(1 - e^{-kd}), \qquad (6)$$

где H — постоянная; $\alpha_п$ — квантовый выход примеси.

Подставляя выражение $f(x)$ в (6), получим

$$B_п = \frac{H\alpha_п \gamma C_п}{1 + \gamma C_п}\,\frac{k}{1 - \frac{k^2}{\lambda^2}}\left[-\frac{1}{\lambda}\,\frac{1 + e^{-kd}}{1 - e^{-kd}}\,\mathrm{th}\,\frac{\lambda d}{2} + \frac{1}{k}\right]. \qquad (7)$$

Квантовый выход люминесценции антрацена определяется излучением молекул внутри и на поверхности кристалла:

$$B_0 = \left[H_0\alpha_0 p_0 \int_0^d f(x)\,dx + SD\left(\frac{df}{dx}\right)_{1,2}\right] : \frac{\Phi_0}{k}(1 - e^{-kd}), \tag{8}$$

где H_0 — постоянная; α_0 — молекулярный квантовый выход антрацена; $D\left(\frac{df}{dx}\right)_{1,2}$ — определяет поток экситонов к передней и задней поверхности кристалла; S — доля экситонов, которая излучается при попадании на поверхность кристалла.

Из уравнений (8) и (3) получаем

$$B_0 = \frac{k}{1 - \frac{k^2}{\lambda^2}} \frac{1}{1 + \gamma C_\text{п}} \left[H_0\alpha_0 \left(-\frac{1}{\lambda}\frac{1 + e^{-kd}}{1 - e^{-kd}} \operatorname{th}\frac{\lambda d}{2} + \frac{1}{k}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{S}{\lambda_0^2}\left(\lambda\frac{1 + e^{-kd}}{1 - e^{-kd}}\right)\operatorname{th}\frac{\lambda d}{2} - k\right]. \tag{9}$$

Для $B_0/B_\text{п}$ из уравнений (7) и (8) получаем

$$\frac{B_0}{B_\text{п}} = \frac{1}{H\alpha_\text{п}\gamma C_\text{п}}\left[H_0\alpha_0 + \frac{S}{\lambda_0^2}\frac{\lambda\frac{1 + e^{-kd}}{1 - e^{-kd}}\operatorname{th}\frac{\lambda d}{2} - k}{-\frac{1}{\lambda}\frac{1 + e^{-kd}}{1 - e^{-kd}}\operatorname{th}\frac{\lambda d}{2} + \frac{1}{k}}\right]. \tag{10}$$

Значения $H_0\alpha_0$; S; λ_0 и γ были определены нами раньше при изучении концентрационной зависимости квантовых выходов основного вещества и примеси. Они оказываются равными: $H_0\alpha_0 = 1$; $S = 0{,}7$; $\lambda_0 = 10^5$; $\gamma = 10^5$. Для антрацена, при возбуждении ртутной линией 365 mμ, $k = 5\cdot10^4$ см$^{-1}$. Таким образом, зависимость $B_0/B_\text{п}$ от толщины тонких пленок может быть рассчитана без дополнительных постоянных. Согласно формуле (10) для концентрации нафтацена $C_\text{п} = 10^{-4}$ моль моль$^{-1}$ получается: $\left(\frac{B_0}{B_\text{п}}\right)_{0,4\mu} : \left(\frac{B_0}{B_\text{п}}\right)_{1\mu} = 1{,}25$; $\left(\frac{B_0}{B_\text{п}}\right)_{0,15\mu} : \left(\frac{B_0}{B_\text{п}}\right)_{1\mu} = 2{,}8$; Эти значения находятся в хорошем согласии с опытом.

Значительно сложнее произвести расчет влияния реабсорбции. Такой расчет необходим не только для установления зависимости $B_0/B_\text{п}$ от размеров кристаллов, но и для уточнения расчетов зависимости квантовых выходов от концентрации примеси и коэффициента поглощения возбуждающего света. При этом необходимо знать не только изменение общего числа экситонов, но и изменение в распределении экситонного облака по глубине в кристалле.

Автор совместно с Л. Ю. Чечик проделал приближенный расчет влияния реабсорбции. Допущенные при этом упрощения значительно ограничивают случаи применимости полученных формул и заметно могут снизить точность расчетов. Как и в работах [15, 16], основным упрощением является предположение, что в значительной части реабсорбируемой спектральной области коэффициент поглощения k_1 меняется медленно и поэтому можно считать его постоянным. При расчетах мы разбиваем область спектра люминесценции на две части: в области, где реабсорбция отсутствует или мала, мы полагаем $k_1 = 0$; в другой области мы полагаем для k_1 среднее значение коэффициента поглощения в области заметной реабсорбции. Мы также полагаем, что линейные размеры поверхности кристалла

достаточно велики и поэтому можно пренебречь краевыми эффектами. При этом f будет зависеть только от x. При этих допущениях уравнение (1) запишется так:

$$D\frac{d^2f(x)}{dx^2}+\Phi_0 e^{-kx}-f(x)\,p+p_{ов}\alpha a k_1\int\limits_V f(x_1)\,\frac{e^{-k_1|r-r_1|}}{4\pi|r-r_1|^2}\,dV_1=0. \quad (11)$$

Интегрирование ведется по всему объему кристалла, который занимает все полупространство положительных значений x. Коэффициент a определяет долю фотонов, попадающих в реабсорбируемую область; $a\alpha\approx 0{,}6$.

Вводя новые переменные параметры

$$z=k_1x;\quad f(z)=\frac{Dk_1^2}{\Phi_0}f(x);\qquad \lambda_1^2=\frac{p}{Dk_1^2};\qquad \beta=\frac{k}{k_1};\qquad r=\frac{0{,}6p_{ов}}{2Dk_1^2}$$

и заменяя $\int\limits_z^\infty\frac{e^{-t}}{t}\,dt$ на $\mu e^{-\mu z}$ [15, 16], можно преобразовать уравнение к такому виду:

$$\frac{d^2f(z)}{dz^2}+e^{-\beta z}-\lambda_1^2 f(z)+\mu r\int\limits_0^\infty f(z_1)\,e^{-\mu(z-z_1)}\,dz_1=0. \quad (12)$$

Так как функция $e^{-\mu|z-z_1|}$ меняется значительно медленнее $f(z)$, то можно ее вынести из-под интеграла при значении z_1, равном z_m (z_m — положение максимума $f(z)$).

В этом случае уравнение (12) примет вид:

$$\frac{d^2f}{dz^2}-\lambda_1^2f+e^{-\beta z}+\mu rAe^{-\mu|z-z_m|}=0, \quad (13)$$

где

$$A=\int\limits_0^\infty f(z_1)\,dz_1.$$

При граничных условиях $f(x)=0$, $f(\infty)=0$ решение этого уравнения имеет вид:

$$f=\frac{e^{-\beta z}}{\lambda^2-\beta^2}-\left(\frac{1}{\lambda^2-\beta^2}+\frac{\mu rAe^{-\mu z_m}}{\lambda^2-\mu^2}\right)e^{-\lambda z}+\frac{\mu rAe^{-\mu|z-z_m|}}{\lambda^2-\mu^2}, \quad (14)$$

где

$$A=\int\limits_0^\infty f(z_1)\,dz_1=\frac{\mu(\lambda^2-\mu^2)}{\beta(\lambda+\beta)\,[\lambda\mu(\lambda^2-\mu^2)]-\mu r\,[2\lambda-(\lambda+\mu)\,e^{-\mu z_m}]}. \quad (15)$$

При отсутствии реабсорбции

$$f(z)=\frac{1}{\lambda^2-\beta^2}\,(e^{-\beta z}-e^{-\lambda z}). \quad (14а)$$

Подставляя в (6), когда $d=\infty$, выражение для f из уравнения (14), после несложных преобразований получим следующее выражение для квантового выхода примеси:

$$B_п=\frac{H\alpha_п C_п k}{Dk_1^3\lambda\beta(\lambda+\beta)}\left[1+\frac{2\lambda\mu r-\mu re^{-\mu z_m}(\lambda+\mu)}{\lambda\mu(\lambda^2-\mu^2)-\mu r\,[2\lambda-(\lambda+\mu)\,e^{-\mu z_m}}\right]. \quad (16)$$

При отсутствии реабсорбции $B_п$ равняется

$$B_п = \frac{H\alpha_п C_п k}{Dk_1^3 \lambda\beta (\lambda + \beta)}. \quad (17)$$

Квантовый выход люминесценции антрацена можно рассчитать по формуле:

$$B_0 = \left[R_1 SD \frac{df(x)}{dx} \bigg|_{x=0} + 0{,}23 p_0 H_0 \alpha_0 \int\limits_V f(x) \frac{1}{4\pi r^2} \frac{x}{r} dV + \right.$$

$$\left. + 0{,}77 R_2 p_0 H_0 \alpha_0 \int f(x) \frac{e^{-kr}}{4\pi r^2} \frac{x}{r} dV \right] : \frac{\Phi_0}{k}. \quad (18)$$

Здесь первый член объемного излучения определяет выход нереабсорбируемой части люминесценции, а второй — реабсорбируемой части люминесценции.

Величины R_1 и R_2 учитывают отражение излучения от поверхности кристалла.

Используя формулы (14) — (18), можно рассмотреть влияние реабсорбции на общее число экситонов, на зависимость концентрации экситонов от глубины, на квантовые выходы люминесценции антрацена и нафтацена. В результате реабсорбции общее число экситонов увеличивается: для $C_п = 10^{-6}$ в 1,45 раза; для $C_п = 10^{-5}$ в 1,2 раза и для $C_п = 10^{-4}$ моль моль$^{-1}$ в 1,04 раза. Как и следовало ожидать, при больших концентрациях нафтацена реабсорбция оказывает малое влияние на общее число экситонов и соответственно этому малое влияние на зависимость концентрации экситонов от глубины. Для малых концентраций нафтацена влияние реабсорбции на пространственное распределение экситонов становится значительным. Так, например, для $C_п = 10^{-5}$ моль моль$^{-1}$ прирост экситонов, обусловленный реабсорбцией, составляет на различных глубинах: при $z = 0.5 z_m$ 9%, при $z = z_m$ — 11%, при $z = 2z_m$ — 14% и при $z = 4z_m$ — 24%. На еще больших глубинах почти все экситоны появляются за счет реабсорбции. Квантовый выход примеси меняется в результате реабсорбции, так же как и общее число экситонов.

Расчет влияния реабсорбции на квантовый выход люминесценции антрацена мы провели только для концентрации нафтацена $C_п = 10^{-4}$ моль моль$^{-1}$.

Для этого случая получилось

$$B_0 = R_1 B_{0п} + B_{00} (0{,}23 + 0{,}77 \cdot R_2 \cdot 0{,}74),$$

где $B_{0п}$ — поверхностное излучение при отсутствии реабсорбции, B_{00} — объемное излучение при отсутствии реабсорбции.

Точное значение R_1 и R_2 определить нельзя. На основании приведенных нами исследований спектров люминесценции кристаллов различной толщины можно сделать вывод, что излучение люминесценции наполовину отражается от поверхности кристаллов. В толстых кристаллах с большой концентрацией нафтацена отраженный свет практически полностью поглощается, а образовавшиеся экситоны захватываются примесью. В этих условиях R_1 равно примерно 0,70, а $R_2 \approx 0{,}5$. При этом получается, что B_0 в толстых кристаллах примерно в 1,7 раза меньше, чем B_0 в тонких пленках, когда можно пренебречь реабсорбцией.

Приведенный расчет дает возможность только приближенно оценить влияние реабсорбции. Однако и в таком виде он уже позволяет заметно улучшить расчеты, связанные с миграцией и передачей энергии в органических кристаллах.

Для более точного учета влияния реабсорбции необходимо дальнейшее развитие теории и проведение новых дополнительных экспериментальных исследований.

Цитированная литература

1. Bowen E. J., Mikiewicż E., Smith F. W., Proc. Phys. Soc., 62, 28 (1949).
2. Файдыш О. М., Докл. АН УССР, 3, 215 (1953).
3. Wright G. T., Proc. Phys. Soc., A 66, 77 (1953).
4. Теренин А. Н., Ермолаев В. Л., Успехи физ. наук, 58, 37 (1956).
5. Галанин М. Д., Чижикова З. А., Оптика и спектроскопия, 1, 175 (1956).
6. Кучеров И. Я., Файдыш О. М., Докл. АН УССР, 1, 57 (1956).
7. Файдыш А. Н., Кучеров И. Я., Терской Я. А., Оптика и спектроскопия, 1, 403 (1956).
8. Агранович В. М., Кучеров И. Я., Файдыш О. М., Укр. физ. ж., 2, 61 (1957).
9. Файдыш О. М., Кучеров И. Я., Укр. физ. ж., 2, 68 (1957).
10. Файдыш А. Н., Кучеров И. Я., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, 1, стр. 40.— Изд. Львовского университета, 1957.
11. Bowen E. J., J. Chem. Phys., 13, 7 (1945).
12. Кучеров И. Я., Файдыш А. Н., Фесенко З. Н., Оптика и спектроскопия, 2, 462 (1957).
13. Wright G. T., Proc. Phys. Soc., B, 68, 701 (1955).
14. Прихотько А. Ф., Оптика и спектроскопия, 3, 434 (1957).
15. Агранович В. М., Файдыш А. Н., Оптика и спектроскопия, 1, 885 (1956).
16. Агранович В. М., Оптика и спектроскопия, 3, 29 (1957).
17. Галанин М. Д., Чижикова З. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 26, 224 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Н. Д. ЖЕВАНДРОВ, В. И. ГРИБКОВ и В. Н. ВАРФОЛОМЕЕВА

О ЗАВИСИМОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

В работе [1] нами была предпринята попытка поляризационными методами выяснить роль свободных и локализованных экситонов в люминесценции молекулярных кристаллов.

Возможность такого анализа основана на различной поляризации переходов, соответствующих локализованным и свободным экситонам [2]. Первая определяется симметрией молекул и их ориентацией в решетке, вторая связана с симметрией кристалла в целом, так что переходы, соответствующие свободным экситонам, поляризованы по кристаллографическим осям. Величина так называемых «поляризационных отношений» (т. е. отношений компонент интенсивностей, соответствующих разным осям кристалла) существенно различается для свободных и локализованных экситонов [3]. Это и дает возможность провести разделение свободных и локализованных экситонов по их поляризационным свойствам.

Задача осложняется тем, что в решетке кристалла имеется несколько типов ориентации молекул, и степень поляризации свечения локализованных экситонов никогда не составляет 100%.

Методом исследования в упомянутой работе [1] нами были избраны поляризационные диаграммы люминесценции, т. е. зависимости поляризации люминесценции от направления наблюдения и ориентации кристаллов.

Из сравнения экспериментальных диаграмм с теоретическими (рассчитанными из независимых данных об ориентации молекул, например рентгеноструктурных) можно определить, по каким осям кристалла поляризовано излучение свободных экситонов и какова его относительная интенсивность.

Например, было установлено, что у стильбена имеется свечение, поляризованное по оси b и по оси c, причем каждое из них составляет $\sim 15\%$ общей интенсивности люминесценции.

Следует ожидать, что излучение свободных и локализованных экситонов должно отличаться не только по поляризации, но и по спектру. Поэтому представлялось целесообразным исследовать спектральную зависимость поляризации люминесценции молекулярных кристаллов. Изучению этой зависимости и посвящена данная работа.

Для этой цели была собрана спектро-поляриметрическая фотоэлектрическая установка на базе монохроматора УМ-2 и двупреломляющей призмы с большим углом расхождения лучей (до 15°). Взаимно перпендикулярно поляризованные компоненты принимались двумя фотоумножителями. Фототоки подавались на дифференциальный двухканальный усилитель и на чувствительном приборе измерялась непосредственно либо каждая из компонент, либо их разность. Таким образом, на установке могла быть одновременно измерена степень поляризации люминесценции и ее интенсивность.

Установка, подробнее описанная в другом месте, обладает довольно высокой чувствительностью и точностью. При измеряемом фототоке $\sim 10^{-6}$

А относительная погрешность в измерении степени поляризации составляет всего 0,01% (при условии надежного устранения помех), с уменьшением сигнала относительная погрешность возрастает и на пределе возможностей измерения (сигнал$\sim 10^{-9}$ А) достигает 10%.

Возбуждение производилось ртутной линией 365 mμ, выделяемой кварцевым монохроматором из спектра лампы ПРК-4.

Эта установка позволила промерить степень поляризации по всему спектру люминесценции вплоть до самого коротковолнового края и получить излагаемые ниже результаты.

Стильбен. Исследование было проведено на полусферических монокристаллах (особенно удобных для измерения поляризационных диаграмм [4]). Плоскость среза сферы — *ab*. Ориентация кристалла такова, что ось *a* вертикальна, ось *b* горизонтальна. Кристалл возбуждался с плоской стороны, в центре сферы, через маленькую диафрагму, ртутной линией 365 mμ. Измерение спектра и спектральной зависимости поляризации проводилось по направлению, перпендикулярному плоскости *ab*. При измерении поляризационных диаграмм кристалл поворачивался вокруг вертикальной оси на различные углы.

На рис. 1 приведены спектр люминесценции и спектральная зависимость поляризации для стильбена. Спектральная чувствительность установки градуировалась по банд-лампе с известной цветовой температурой. Градуировка оказалась затруднительной в самой коротковолновой части спектра (около 360 mμ), так что край измеренного спектра был только качественно исправлен на спектральную чувствительность.

Оказалось, что в большей части спектра (в длинноволновой области) степень поляризации имеет положительное и примерно постоянное значение ($\sim +70\%$), но в коротковолновой полосе, и особенно на коротковолновом краю этой полосы, поляризация быстро уменьшается, меняет знак и достигает очень больших, почти предельных отрицательных значений (до -95%).

Как уже указывалось, на основании изучения поляризационных диаграмм суммарной, не разложенной в спектр, люминесценции нами было высказано предположение, что свободные экситоны, участвующие в люминесценции стильбена, поляризованы по осям *b* и *c*. Тогда, учитывая ориентацию кристалла в нашем опыте, можно заключить, что коротковолновое свечение, с поляризацией $\sim -100\%$, обусловлено свободными экситонами, а длинноволновое — локализованными. Поляризация в длинноволновой области приблизилась по абсолютному значению к рассчитанной по модели «ориентированного газа» (суммарная люминесценция для данного кристалла имела степень поляризации 50%).

Это заключение легко проверить, измерив поляризационные диаграммы в разных участках спектра. Диаграммы приведены на рис. 2 (для коротковолнового края $\lambda = 362$ mμ и длинноволновой области $\lambda = 415$ mμ). Результаты полностью подтверждают ожидания. Диаграмма коротковолнового излучения показывает независимость от угла наблюдения, что и должно быть в нашем случае для свободных экситонов. Длинноволновая диаграмма имеет ход, очень хорошо согласующийся с рассчитанным из модели ориентированного газа, но по абсолютным значениям поляризация меньше расчетной. Таким образом, поляризация люминесценции локализованных экситонов все же отличается от той, которую дает модель ориентированного газа, хотя и сохраняет ее основные черты. Это заключение находится в согласии с некоторыми теоретическими расчетами [5]. Отсюда следует, что данные по относительной интенсивности люминесценции, соответствующей свободным экситонам, полученные нами ранее [1], несколько завышены. Точно ее определить пока трудно, так как при комнатной температуре разные полосы в спектре люминесценции сильно перекрыты и изменение поляризации по спектру происходит постепенно, но, по-видимому, эта относительная интенсивность меньше 10%.

Точные данные можно будет получить из измерений при низких температурах.

Тот результат, что свободные экситоны соответствуют коротковолновому краю спектра, также согласуется с теоретическими представлениями [6].

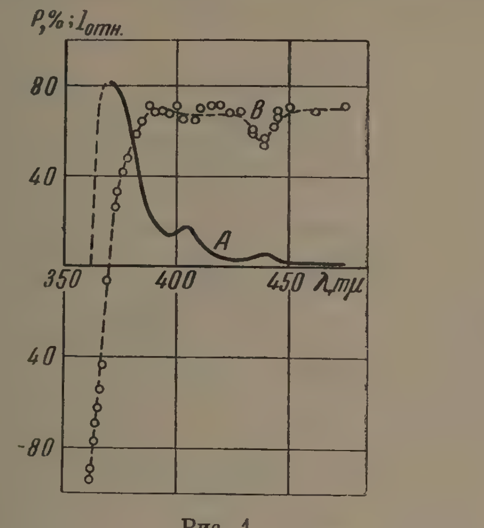


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектр люминесценции (*A*) и спектральная зависимость поляризации (*B*) для стильбена

Рис. 2. Поляризационные диаграммы стильбена для разных длин волн излучения

А н т р а ц е н. Мы не располагали сферическими монокристаллами антрацена и измерения проводились на пластинках, получаемых возгонкой, с поверхностью, параллельной плоскости *ab*.

Результаты измерений при комнатной температуре и температуре жидкого азота приведены на рис. 3 и 4 (для стильбена измерений при низкой температуре пока не удалось провести, так как сферы при охлаждении растрескиваются). Верхний спектр поляризации соответствует такой ориентации кристалла, при которой ось *b* — вертикальна, ось *a* — горизонтальна; нижний — ориентации кристалла, измененной на 90°.

Зависимость поляризации от длины волны у антрацена имеет более сложный характер, чем у стильбена. В области коротковолновой полосы имеется отчетливый максимум поляризации. При комнатной температуре он составляет около 75%, при низкой температуре он становится еще резче и достигает 90%. Затем на коротковолновом краю полосы поляризация падает при комнатной температуре почти до нуля, при низкой — не так сильно.

Можно попытаться объяснить эти результаты следующим образом.

Длинноволновые полосы в спектре антрацена обусловлены локализованными экситонами, а коротковолновая — свободными. Имеются свободные экситоны, переходы которых поляризованы по оси *b* и по оси *a*. Им соответствуют разные (хотя и близкие) возбужденные уровни. Первый расположен ниже второго, но оба они выше уровня локализованных экситонов. Полосы, поляризованные по *a* и *b*, значительно перекрываются, поэтому поляризация на самом краю спектра не достигает больших отрицательных значений, а снижается только до нуля. При высокой температуре более эффективны переходы с уровня, соответствующего оси *a* (т. е. эффективны тепловые переходы с *b* на *a*); этим объясняется понижение по-

ляризационной диаграммы суммарной люминесценции по сравнению с рассчитанной из модели ориентированного газа [7].

При низкой температуре, очевидно, произойдет перераспределение интенсивностей этих полос, и полоса, поляризованная по b, становится эффективнее (аналогично поведению α- и β-полос в длительном свечении сложных молекул при высокой и низкой температуре).

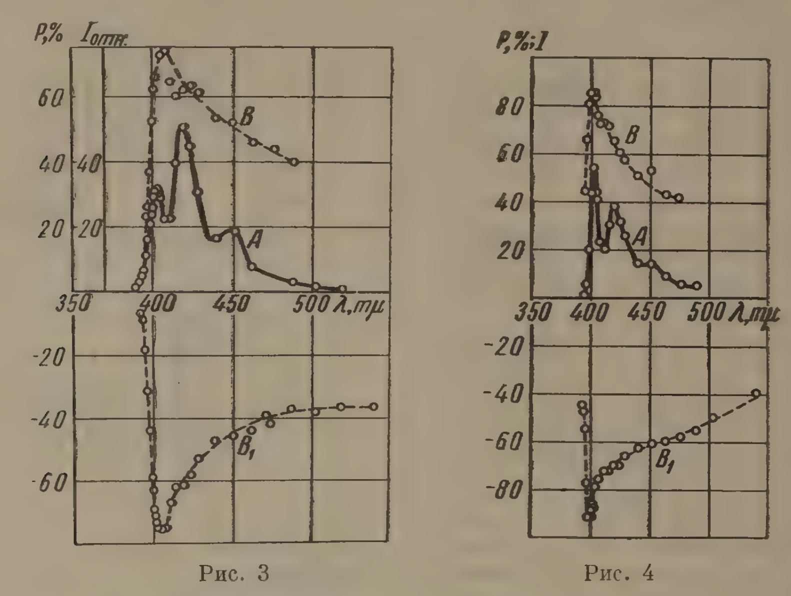


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Спектр люминесценции (A) и спектральная зависимость поляризации (B) для антрацена при комнатной температуре (спектры поляризации B и B_1 относятся к двум ориентациям кристалла, отличающимся на угол 90°; первая соответствует максимальной положительной, вторая — максимальной отрицательной степени поляризации

Рис. 4. То же, что на рис. 3, при температуре жидкого азота

Предлагаемый метод поляризационного исследования спектров люминесценции молекулярных кристаллов в сочетании с поляризационными диаграммами представляется плодотворным в изучении роли локализованных и свободных экситонов в этой люминесценции. Очередной задачей является подробное исследование разных ориентаций кристаллов для подтверждения указанных выводов и переход к более низким температурам.

Интересно отметить аналогию между молекулярными кристаллами и известными полимерами Шайбе *.

Полученные нами результаты показывают, что свечение свободных экситонов, специфичное для молекулярных кристаллов, имеет место на коротковолновом краю спектра, т. е. в области антистоксовой и резонансной люминесценции. Отсюда можно заключить, что локализация экситона связана со стоксовым смещением.

Шайбе [8] также наблюдал свечение, специфичное для полимеров (одномерных кристаллов), в виде резонансного пика. Можно думать, таким образом, что это — некоторое общее свойство молекулярных кристаллов, связанное с миграцией энергии в виде свободных экситонов.

В заключение надо сказать о возможном влиянии реабсорбции на полученные экспериментальные результаты. На первый взгляд кажется, что реабсорбция в антистоксовой области не может повлиять на поляризацию люминесценции, так как в области наблюдаемых резких измене-

* На эту аналогию указал Б. С. Непорент.

ний поляризации выход люминесценции близок к 1 [9] и начинает падать только с 420 mμ в длинноволновую сторону. Таким образом, реабсорбированная энергия практически целиком переходит во вторичную люминесценцию, обладающую той же поляризацией, что и первичная. Однако на самом деле поляризация люминесценции может измениться за счет дихроизма реабсорбции.

Дихроизм антрацена исследован разными авторами [10, 11], причем данные хорошо согласуются. Дихроизм велик в узком интервале спектра 400—398 mμ (преобладает поглощение по оси b) и спадает до нуля при 396 mμ. Вследствие этого при вертикальной ориентации оси b может произойти деполяризация люминесценции: из первичной люминесценции положительная компонента убывает с большей эффективностью, чем проявляется во вторичной. Простой расчет показывает, что при однократной полной реабсорбции и вторичной люминесценции степень поляризации должна уменьшиться с 60 до 28%. Однако ясно, что объяснить наблюдавшиеся нами явления дихроизм не может (хотя и может на них влиять). Во-первых, он не может дать большой поляризации противоположного знака, что наблюдалось у стильбена, во-вторых, сравнение спектра поляризации со спектром дихроизма показывает, что не в нем главная причина наблюдаемых явлений. Так, у антрацена дихроизм кончается у 396 mμ; если бы в нем была главная причина изменения поляризации люминесценции, то при этой длине волны и более коротких поляризация не должна меняться,— на спектральной зависимости поляризации был бы только провал, соответствующий полосе дихроизма. Приведенные выше результаты, полученные при возбуждении кристаллов спереди, ясно показывают, что это не так. Контрольные опыты при возбуждении на просвет показали влияние дихроизма, проявляющееся в виде провала у 400 mμ на спектре поляризации, имеющем в общем тот же вид, что и при возбуждении спереди. Таким образом, дихроизм не может быть причиной наблюденных фактов, но тщательно учитывать его возможное влияние необходимо.

Некоторое деполяризующее действие может оказать также примесь рассеянного возбуждающего света. Но оно невелико, так как это свет естественный, что было показано контрольными опытами с нефлуоресцирующими рассеивающими поверхностями (матовыми кварцевыми пластинками).

Цитированная литература

1. Жевандров Н. Д., Изв. АН СССР. Сер. физ., **22**, 11 (1958).
2. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Изд. АН УССР, Киев, 1951.
3. Craig D. P., J. Chem. Soc., 2302 (1955).
4. Варфоломеева В. Н., Жевандров Н. Д., Докл. АН СССР, **115**, 1115 (1957).
5. Рашба Э. И., Оптика и спектроскопия **3**, 568 (1957).
6. Рашба Э. И., Оптика и спектроскопия, **2**, 88 (1957).
7. Жевандров Н. Д., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 553 (1956).
8. Scheibe G., Angew. Chem., **50**, 51 (1937).
9. Галанин М. Д., Чижикова З. А., Ж. экспер. и теор. физ., **26**, 624 (1954).
10. Sidman J. W., Phys. Rev., **102**, 96 (1956).
11. Бородин М. С., Прихотько А. Ф., Материалы X всесоюзного совещания по спектроскопии. I, стр. 16.— Изд. Львовского университета (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

О. В. ФИАЛКОВСКАЯ

ТЕПЛОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ НАФТАЛИНА, АНТРАЦЕНА И ФЕНАНТРЕНА В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Изучение спектров поглощения молекулярных кристаллов при высоких температурах [1] привело к обнаружению явления теплового излучения этих кристаллов.

При получении спектров поглощения кристаллов при высоких температурах учет рассеянного света, обусловленного в основном коротковолновой радиацией, производился при помощи LiF-фильтра, расположенного между источником света и исследуемым объектом. Таким путем одновременноучитывается и паразитное тепловое излучение исследуемого вещества. Обычно рассеянный свет дает плавную кривую, постепенно поднимающуюся по мере увеличения длин волн. При температурных исследованиях, проведенных нами с применением LiF-фильтра, поглощающего длинноволновое излучение от 6,5 μ, на сплошном фоне кривой рассеяния был обнаружен ряд максимумов в далекой инфракрасной области спектра. Наличие этих максимумов указывает на возможность существования собственного теплового излучения исследуемых объектов.

При одних и тех же условиях опыта были сняты спектры поглощения и излучения исследованных объектов. Для получения спектров излучения оптическая схема установки оставалась та же, что и при получении спектров поглощения, только при получении спектров излучения выключался источник света и за кюветой располагалось зеркало под углом 45° к направлению лучей, для снижения фона «черного» излучения, маскирующего спектр излучения. Опыт требовал тщательной тепловой изоляции кюветы и постоянства температуры в помещении, в противном случае наблюдалось сползание нуля прибора, которое сильно затрудняло проведение опыта. Спектры излучения были получены на спектрометре Перкин-Эльмер, модель 12-С, в области от 3000—700 см$^{-1}$ при ширине щели 1,00—0,6 мм.

Для получения спектров излучения применялись кюветы, состоящие из двух плоскопараллельных окошек из каменной соли, герметически спаянных между собой хлористым серебром. Толщина слоя исследуемого вещества определялась толщиной серебряной рамочки, расположенной между окошками. Кювета помещалась в металлический держатель с электрической печью. Измерение температур производилось с помощью двух термопар, вставленных в отверстия в каменную соль.

Были изучены спектры излучения тонких кристаллов нафталина, антрацена и фенантрена при различных толщинах, начиная с 10 μ и до 100 μ, при различнх температурах (от 40° С вплоть до температуры плавления и выше). У всех исследованных веществ были обнаружены спектры теплового излучения с рядом характеристических полос, соответствующих тепловым возбуждениям молекулярных колебаний. Максимумы этих полос, в согласии с законом Кирхгофа, имеют те же самые длины волн, что и полосы поглощения вещества. Точное сопоставление спектров излучения и поглощения при одних и тех же температурах говорит о том, что максимумы всех полос поглощения совпадают с соответствующими максимумами полос излучения с небольшим (3—5 см$^{-1}$) смещением в сторону длинных волн. Спектр излучения повторяет во всех деталях обращенный

спектр поглощения. Об интенсивностях и ширине полос сейчас не приходится говорить, поскольку оба спектра получены при разных ширинах щели. У всех исследованных объектов спектр теплового излучения начинает проявляться примерно с 40—50° при неохлажденном приемнике.

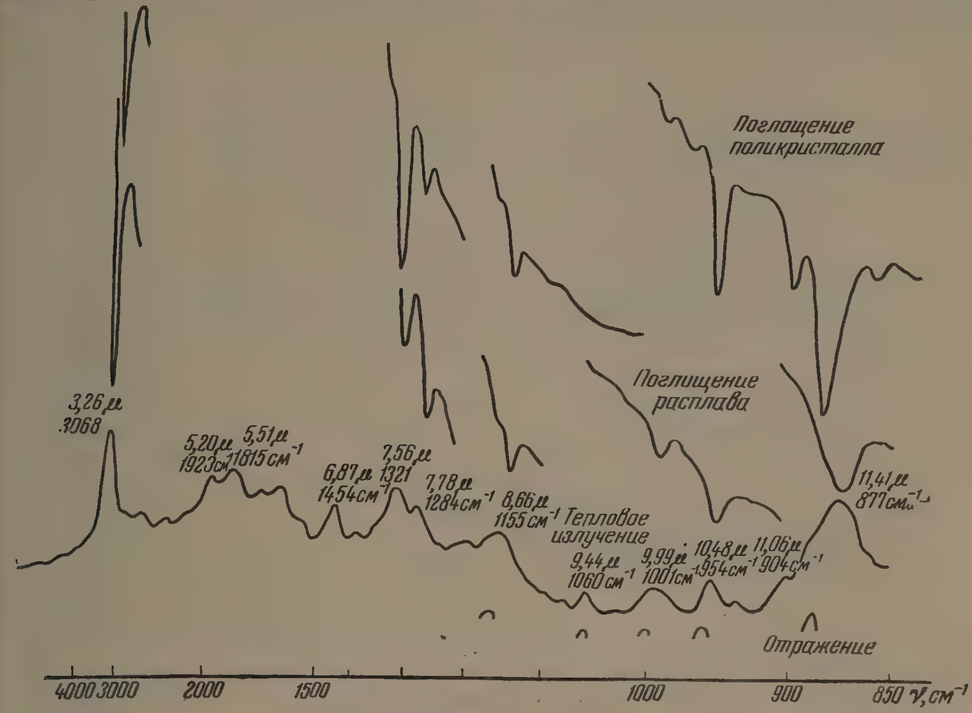


Рис. 1. Спектры теплового излучения и поглощения расплава и кристалла антрацена при различных температурах

При охлажденном приемнике можно ожидать, что спектр теплового излучения начнет проявляться еще при более низких температурах.

На рис. 1 представлены спектр теплового излучения, спектр поглощения расплава и спектр кристалла антрацена, полученные при неизменном положении кюветы при разных температурах (20°; 220°).

Как уже указывалось, спектр теплового излучения представляет собой обращенный спектр поглощения, повторяющий во всех деталях спектр поглощения, несмотря на то, что спектр излучения снят при щелях, превышающих в два и более раза ширину щели, при которых снимались спектры поглощения. По-видимому, в обоих случаях имеют место одни и те же колебательные уровни энергии.

Отметим еще, что максимумы полос излучения совпадают с полученными нами ранее слабыми максимумами полос отражения, максимумы же полос поглощения кристалла при 20° смещены в коротковолновую сторону (6—8 см$^{-1}$) по отношению к максимумам полос излучения расплава.

Температурная зависимость спектров излучения была изучена на спектрах фенантрена (рис. 2), снятых при четырех температурах (90, 110, 115 и 135°), и на спектрах нафталина (рис. 3), снятых при пяти температурах (90, 100, 120, 160 и 180°). В обоих случаях наблюдается сильное увеличение интенсивности полос излучения при сравнительно небольшом увеличении сплошного фона. До температур 120—130° интенсивность полос возрастает примерно одинаково для всей наблюденной спектральной области. При дальнейшем повышении температуры интенсивность коротковолновых полос возрастает сильнее, чем длинноволновых. Возможно, это связано со смещением интегрального максимума в спектре излучения в сторону более коротких длин волн при повышении температуры.

Влияние толщины слоя на спектр излучения представлено на рис. 4, где снят спектр теплового излучения нафталина при трех толщинах (10, 50 и 100 μ) при температуре 100°. Как видно из этого рисунка, по мере увеличения толщины слоя спектр теплового излучения усиливается, хотя,

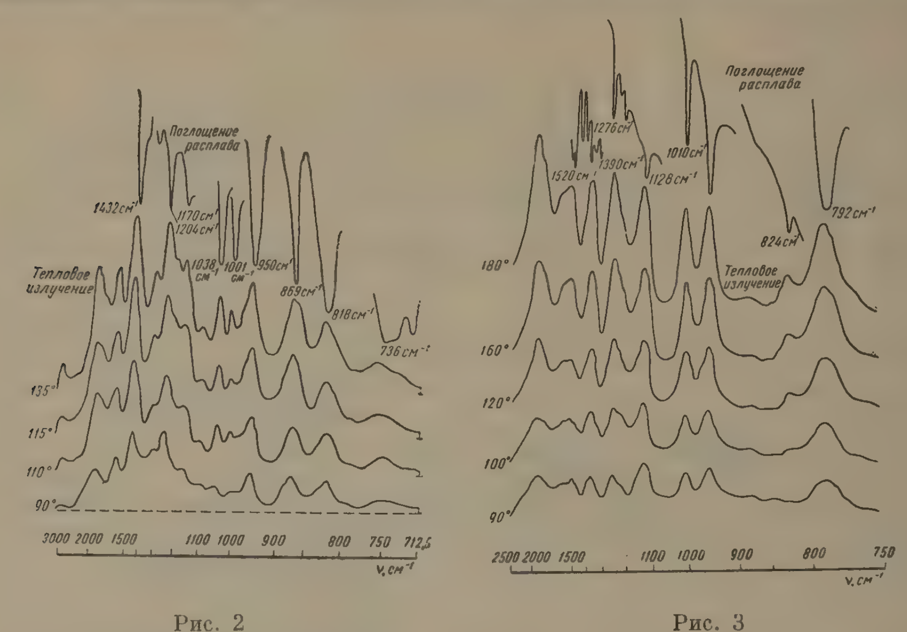


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения расплава фенантрена и его теплового излучения при различных температурах

Рис. 3. Спектры поглощения расплава нафталина при 90° и его теплового излучения при различных температурах

согласно литературным данным, для других веществ при толщине слоя 100 μ спектральная кривая теплового излучения делается уже похожей на кривую излучения черного тела, и полосы собственного излучения

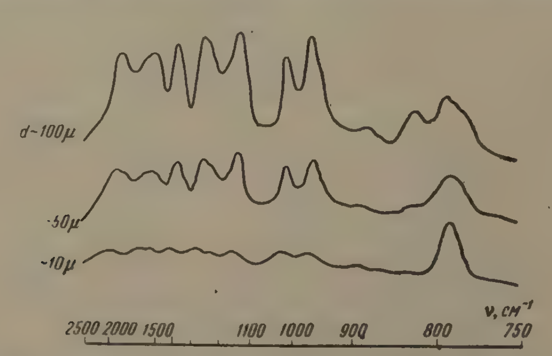


Рис. 4. Тепловое излучение нафталина при разной толщине слоя d и при 100°

начинают затемняться по мере возрастания толщины в фоне сплошного излучения. По-видимому, в нашем случае не удалось дойти до соответствующих толщин.

Заключение

При исследовании спектров поглощения расплавленного нафталина, антрацена и фенантрена было обнаружено их тепловое излучение.

Спектр теплового излучения этих веществ состоит из ряда характеристических полос испускания, максимумы которых, в согласии с законом Кирхгофа, совпадают с максимумами полос поглощения.

Выявлено, что интенсивности полос излучения зависят от толщины исследуемого слоя и температуры. При неохлажденном приемнике селективное излучение начинает проявляться при 40—50° С. Как нам кажется, спектр теплового излучения представляет собой новый способ изучения собственных колебаний вещества.

Аналогичные явления теплового излучения были обнаружены до нас Копфом [2] в 1946 г. и в лаборатории акад. А. Н. Теренина в 1951 г., Ярославским и Александровым [3] на других объектах исследования.

Цитированная литература

1. Фиалковская О. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 1093 (1958).
2. Kopff S. F., Science; J. Chem. Phys., 104, 274 (1946); 16, 446 (1948).
3. Ярославский Н. Г., Александров А. Н., Ж. физ. химии, 26, 1278 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. Г. АВРАМЕНКО и М. У. БЕЛЫЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ РАСТВОРОВ ТАЛЛИЯ

Среди небольшого количества растворов неорганических солей, обладающих люминесценцией, растворы таллия являются наиболее характерным и удобным объектом для исследования из-за их яркого свечения. Люминесценция таллиевых растворов исследовалась Шишловским, Кондиленко [1, 2], а также Принсгеймом и Фогельсом [3]. Было показано, что основной максимум свечения гидратированного иона таллия расположен в области ближнего ультрафиолета ($\nu_{max} = 370$ mμ). При этом яркое фиолетовое свечение гидратированного иона Tl^+ переходит в голубое в случае добавления в раствор избыточного количества ионов хлора и в зеленое при добавлении ионов брома.

Исследования поглощения [4] и растворимости [5] этих растворов привели к заключению, что здесь имеет место образование комплексов определенного состава. В этих работах высказываются предположения о составе образующихся комплексов в рассматриваемых растворах. Целью данной работы является точное установление состава комплексов, образующихся в галоидных растворах таллия, и выяснение спектральных характеристик (спектров поглощения и люминесценции) каждого комплекса в отдельности.

Воспользовавшись методом, разработанным одним из авторов [6], мы провели исследование центров поглощения в хлористых и бромистых растворах таллия. Хотя данный метод определения состава комплексов применим при наличии равновесной реакции между двумя центрами поглощения, однако, как показали исследования, он может с успехом быть использован, если в растворе при изменении концентрации одной из компонент образуется несколько типов комплексов.

Вначале определялся спектр поглощения гидратированного иона таллия. Так как данный метод исследования требует постоянства ионной силы в растворах, то для расчета нами был использован спектр поглощения Tl^+ в растворе перхлората натрия определенной концентрации, которая в дальнейшем и задавала величину ионной силы (рис. 1, *1*). Введение в раствор ионов хлора приводит к значительной деформации спектра поглощения, в результате чего в предельном случае образуется новая полоса поглощения в области $\nu = 123{,}5 \cdot 10^{-13}$ сек$^{-1}$. Характерно, что кривые поглощения растворов, содержащих концентрацию LiCl меньше 1,088 мл$^{-1}$, пересекаются в одной точке. Это указывает, что в данной области концентрации LiCl имеет место равновесие между двумя центрами поглощения. В нашем случае $m\mathrm{Tl}^+ + n\mathrm{Cl}^- \rightleftarrows \mathrm{Tl}_m\mathrm{Cl}_n$.

Для определения значения m мы изменяли концентрацию таллия, сохранив постоянной концентрацию ионов хлора, и получили, что $D/C =$ $=$ const (где D — оптическая плотность, приведенная к одной и той же толщине поглощающего слоя, а C — общая концентрация таллия в растворе). Как ранее нами было показано [7], полученный результат возможен лишь при $m = 1$. Заметим, что на спектр поглощения растворов практически не влияет замена катиона Li на K или Na в щелочногалоидной соли, которая вводится в раствор.

Таким образом, задача свелась к определению n. Воспользовавшись кривыми *2*, *3* и *4* (рис. 1), мы установили, что в нашем случае $n = 1$, и рассчитали спектр поглощения комплекса TlCl (рис. 1, *5*). Дальнейшее увеличение концентрации LiCl приводит к возникновению еще одной точки пересечения (рис. 1, *6—8*). Проведя такие же расчеты, как и для первой

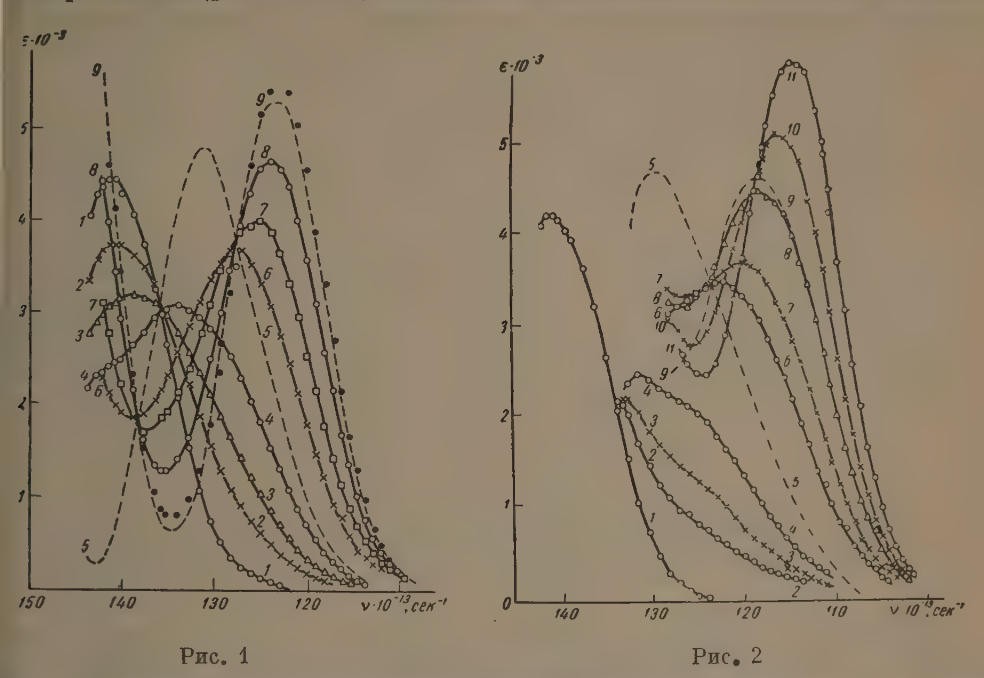


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Изменение спектра поглощения водного раствора TlCl при различных концентрациях LiCl: *1* — TlCl; $c = 2 \cdot 10^{-4}$ моль л$^{-1}$ + 3,06 моль л$^{-1}$ $NaClO_4$; *2* — TlCl + +0,272 моль л$^{-1}$ LiCl; *3* — TlCl + 0,544 моль л$^{-1}$ LiCl; *4* — TlCl + 1,088 моль л$^{-1}$ LiCl; *5* — спектр комплекса TlCl; *6* — TlCl + 2,6 моль л$^{-1}$ LiCl; *7* — TlCl + 3,9 моль л$^{-1}$ LiCl; *8* — TlCl + 5,85 моль л$^{-1}$ LiCl; *9* — спектр комплекса $TlCl_4^{3-}$. Точками обозначены спектр раствора TlCl + 12,3 моль л$^{-1}$ LiCl

Рис. 2. Изменение спектра поглощения водного раствора TlBr при различных концентрациях NaBr: *1* — TlBr, $c = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ моль л$^{-1}$ + 2,7 моль л$^{-1}$ $NaClO_4$; *2* — TlBr + 0,06 моль л$^{-1}$ NaBr; *3* — TlBr + 0,12 моль л$^{-1}$ NaBr, *4* — TlBr + + 0,24 моль л$^{-1}$ NaBr; *5* — спектр комплекса TlBr; *6* — TlBr + 0,9 моль л$^{-1}$ NaBr; *7* — TlBr + 1,35 моль л$^{-1}$ NaBr; *8* — TlBr + 2,025 моль л$^{-1}$ NaBr; *9* — спектр комплекса $TlBr_3^{2-}$; *10* — TlBr + 3 моль л$^{-1}$ NaBr; *11* — TlBr + 4,5 моль л$^{-1}$ NaBr

точки пересечения, можно установить, что здесь образуется комплекс $TlCl_4^{3-}$, который обладает подобным спектром поглощения, но заметно сдвинутым в длинноволновую область спектра (рис. 1, *9*). Тот факт, что кривая поглощения первого комплекса проходит через вторую точку пересечения, однозначно указывает на образование в этих растворах только двух типов комплексов. Если же возникают промежуточные комплексы, то они должны иметь столь малую концентрацию, что их невозможно зафиксировать при исследовании спектров поглощения. Интересно отметить, что при наличии в растворе предельной концентрации LiCl кривая хорошо воспроизводит рассчитанный спектр комплекса $TlCl_4^{3-}$. Это, с одной стороны, подтверждает правильность проведенных расчетов, с другой,— указывает, что в хлористых растворах таллия не образуется комплексов более сложного состава.

В случае бромистых растворов таллия экспериментальные исследования существенно затруднены из-за сильного поглощения ионов брома. Тем не менее, воспользовавшись такими же приемами, как и в случае хлористых растворов (рис. 2), удалось установить образование здесь комплексов TlBr и $TlBr_3^{2-}$, а также рассчитать их спектры поглощения (рис. 2,

5 и *9*). Ввиду малого изменения оптической плотности состав последнего комплекса, который характеризуется наиболее длинноволновой полосой поглощения (рис. 2, *11*), установить не удалось. По-видимому, здесь, как и в хлористых растворах, в предельном случае образуется комплекс $TlBr_4^{3-}$. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Br^- не ведет к образованию нового типа комплексов, так как практически спектр мало изменяется — наблюдается лишь некоторое сужение полосы поглощения.

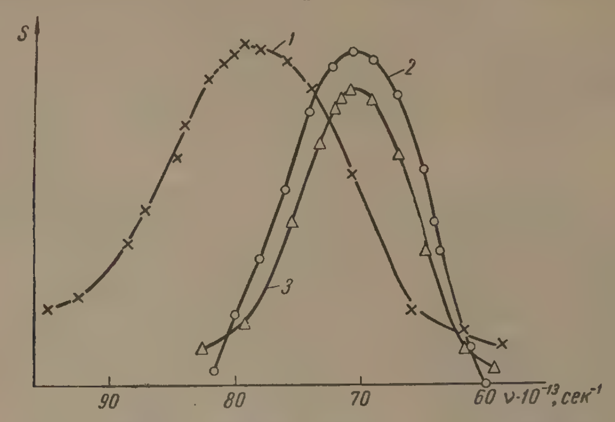


Рис. 3. Спектры люминесценции: *1* — гидратированного таллия; *2* — комплекса $TlCl_4^{3-}$; *3* — комплекса TlCl. На оси ординат отложено в относительных единицах почернение

Отметим, что спектры поглощения всех комплексов по своей форме подобны один другому и состоят по крайней мере из двух полос. Это позволяет предполагать, что во всех исследованных случаях мы имеем дело с теми же самыми переходами в катионе таллия, уровни которого существенно деформированы благодаря присоединению к нему определенного количества ионов галоида, составляющих комплекс.

Воспользовавшись исследованиями спектров поглощения, мы предприняли попытку исследовать и спектры люминесценции таллиевых комплексов в хлористых и бромистых растворах. Для этого приготовлялись такие растворы, в которых практически содержался лишь один комплекс, что контролировалось при помощи спектров поглощения. Сделать это сравнительно легко как для хлористых, так и для бромистых комплексов таллия, за исключением комплекса TlBr, для которого можно добиться лишь преимущественной концентрации.

Оказалось, что в случае хлористых растворов спектр люминесценции комплекса TlCl существенно сдвинут в красную сторону по сравнению со спектром гидратированного таллия (рис. 3). Комплекс же $TlCl_4^{3-}$ имеет спектр люминесценции, практически совпадающий со спектром TlCl. Таким образом, наблюдаемое И. И. Кондиленко и А. А. Шишловским перераспределение энергии в спектре люминесценции растворов таллия при увеличении концентрации ионов хлора объясняется изменением относительных концентраций комплексов и Tl^+. Подобная картина наблюдалась и для бромистых растворов. Здесь комплекс TlBr обладает спектром люминесценции ($\nu_{max} = 129{,}3 \cdot 10^{-13}$ сек$^{-1}$), который практически не подвергается изменению при переходе к комплексам более сложного состава ($TlBr_3^{2-}$ и $TlBr_4^{3-}$).

Следовательно, как в хлористых, так и в бромистых растворах таллия ответственным за люминесценцию является комплекс TlHal, присоединение же к нему дополнительных ионов галоида как бы изолирует центр люминесценции от воздействия окружающей среды, что способствует увеличению выхода люминесценции [2].

Интересно отметить, что расстояние между максимумами спектров поглощения и люминесценции, выраженное в частотах, для Tl^+ и TlCl практически одно и то же (таблица). Для комплекса TlBr это расстояние несколько увеличивается. Примерное постоянство $\Delta\nu$ указывает на однообразное построение люминесцирующего центра во всех указанных случаях.

	ν поглощения	ν' люминесценции	$\Delta\nu$, сек$^{-1}$
Tl^+	$141{,}2 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$	$79 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$	$62{,}2 \cdot 10^{13}$
TlCl	$131{,}2 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$	$70 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$	$61{,}2 \cdot 10^{13}$
TlBr	$129{,}3 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$	$64 \cdot 10^{13}$ сек$^{-1}$	$65{,}3 \cdot 10^{13}$

Итак, исследования центров поглощения и люминесценции растворов таллия показали, что в хлористых растворах образуются комплексы TlCl и $TlCl_4^{3-}$, а в бромистых — комплексы TlBr, $TlBr_3^{2-}$ и предположительно $TlBr_4^{3-}$, которые обладают определенными спектрами поглощения. Спектры же люминесценции галоидных растворов таллия обусловлены свойствами комплексов TlCl и TlBr.

Цитированная литература

1. Гордон Б. Я., Шишловский А. А., Фізичні записки АН УРСР, 8, 91 (1939); 9, 285 (1941).
2. Кондиленко И. И., Шишловский А. А., Докл. АН СССР, 35, 6 (1942); 35, 8 (1942).
3. Pringsheim P., Vogels H., Physica, 7, 225 (1940).
4. Fromherz H., Kunt Hou-lih., Z. Phys. Chem., A 153, 321 (1931); Белый М. У., Кондиленко И. И., Шишловский А. А., Сб. памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР (1952).
5. Kuo Hao-Hu, Scott B., J. Amer. Chem. Soc., 77, 5 (1955).
6. Белый М. У., Физический сборник Львовского университета, *3(8)*,267(1957).
7. Белый М. У., Наукові записки Київського університету, Фізичный збірник, *9*, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

М. У. БЕЛЫЙ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Известно, что во многих растворах при увеличении концентрации вещества наблюдается появление новой полосы поглощения, наличие которой обусловлено возникновением в растворе некоторого ассоциата определенного состава. Особенно часто это имеет место в растворах красителей. Хотя исследователи обычно полагают [1, 2], что в таких случаях мы имеем дело с образованием в растворе димеров, тем не менее до настоящего времени отсутствовал метод, позволяющий непосредственно определять состав ассоциатов, особенно если идет речь об образовании соединений более сложного состава, чем димеры.

Ниже предлагается метод, с помощью которого сравнительно легко можно определить состав образующихся ассоциатов, их концентрацию, а также вычислить спектр поглощения данного ассоциата.

Для нашего случая равновесная реакция будет иметь вид

$$mA \rightleftarrows A_m.$$

Базируясь на законах Ламберта — Бера и действия масс, можно написать

$$\frac{(c - mx)^m}{x} = K, \tag{1}$$

$$D = \varepsilon x l + \varepsilon_0 (c - mx)\, l, \tag{2}$$

где c — общая концентрация вещества; x — концентрация полимеров; K — константа равновесия; ε_0 и ε — соответственно коэффициенты поглощения компоненты A и полимера A_m; D — оптическая плотность и l — толщина поглощающего слоя.

Для нахождения величин ε и m следует значения x из (2) для трех растворов различных концентраций (c_1, c_2, c_3) подставить в (1). Считая, что K — величина постоянная для этих растворов, после некоторых преобразований можно получить:

$$\varepsilon = \frac{m\left(D_1 - D_3\sqrt[m]{\dfrac{D_1 - D_1'}{D_3 - D_3'}}\right)}{l\left(c_1 - c_3\sqrt[m]{\dfrac{D_1 - D_1'}{D_3 - D_3'}}\right)} = \frac{m\left(D_1 - D_2\sqrt[m]{\dfrac{D_1 - D_1'}{D_2 - D_2'}}\right)}{l\left(c_1 - c_2\sqrt[m]{\dfrac{D_1 - D_1'}{D_2 - D_2'}}\right)}, \tag{3}$$

где $D_i' = \varepsilon_0 c_i l$ $(i = 1, 2, 3)$,

или

$$(D_3 c_2 - D_2 c_3)\sqrt[m]{\frac{D_1 - D_1'}{D_3 - D_3'}} - (D_3 c_1 - D_1 c_3)\sqrt[m]{\frac{D_2 - D_2'}{D_3 - D_3'}} = D_1 c_2 - D_2 c_1.$$

Из последнего равенства легко найти m, если растворы подобраны так, что

$$(D_1 - D_1')(D_3 - D_3') = (D_2 - D_2')^2. \tag{4}$$

В этом случае

$$m = \frac{\lg \dfrac{D_2 - D_2'}{D_3 - D_3'}}{\lg \left\{ \dfrac{(D_3c_1 - D_1c_3) \pm \sqrt{(D_3c_1 - D_1c_3)^2 - 4(D_2c_1 - D_1c_2)(D_3c_2 - D_2c_3)}}{2(D_3c_2 - D_2c_3)} \right\}}. \tag{5}$$

Зная ε_0 (предполагается, что, исследуя сильно разбавленные растворы, можно получить спектр поглощения мономера А) и воспользовавшись урав-

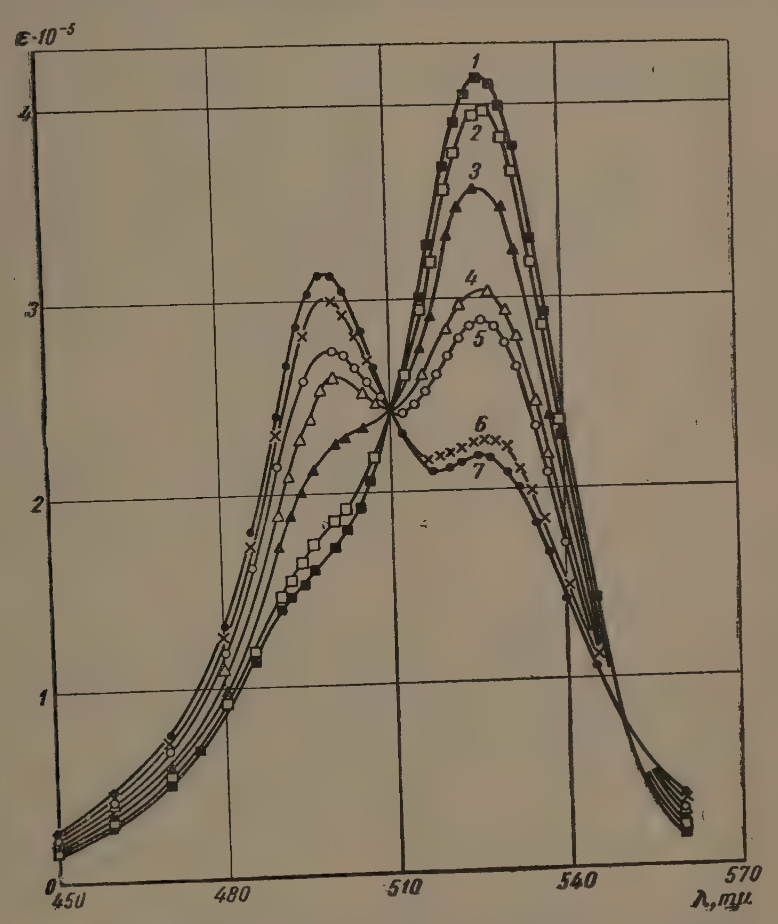


Рис. 1. Спектры поглощения водного раствора родамина 6Ж-экстра при различных концентрациях (в г см$^{-3}$): *1* — $1{,}5 \cdot 10^{-6}$; *2* — $7 \cdot 10^{-6}$; *3* — $3 \cdot 10^{-5}$; *4* — $8 \cdot 10^{-5}$, *5* — $1 \cdot 10^{-4}$, *6* — $3 \cdot 10^{-4}$; *7* — $4 \cdot 10^{-4}$

нениями (1) — (5), легко найти состав полимера, его концентрацию и спектр поглощения, а также константу равновесия, характеризующую прочность полимеров.

Для проверки предлагаемого метода мы выбрали хорошо изученные [2] растворы родамина 6Ж-экстра в воде. На рис. 1 показано изменение спектра поглощения в зависимости от концентрации этого красителя *.

* Измерения проведены дипломантом Ф. Я. Бородаем.

Можно считать, что при концентрации $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ г см$^{-3}$ ассоциаты практически отсутствуют, так как дальнейшее разбавление раствора не приводит к заметному изменению спектра поглощения. Следовательно, мы можем найти значение ε_0 для λ_{max} полосы поглощения ассоциата и построить кривую зависимости $D-D'$ от концентрации красителя. Пользуясь этой кривой, можно найти произвольное количество комбинаций $D-D'$, удовлетворяющих условию (4). Решая уравнение (5) для нашего случая, мы получили $m = 2$. В дальнейшем легко найти ε, x и K.

На рис. 2 приведен спектр поглощения димера. Безусловно, этот спектр можно рассчитать, пользуясь кривыми поглощения для различных концентраций, хотя, естественно, наибольшую точность следует ожидать при больших концентрациях красителя. Заметим, что рассчитанная кривая и кривая поглощения концентрированного раствора ($c = 2 \cdot 10^{-3}$ г см$^{-3}$) хорошо совпадают. Это позволяет утверждать, что при столь больших концентрациях в растворе присутствуют практически только димеры.

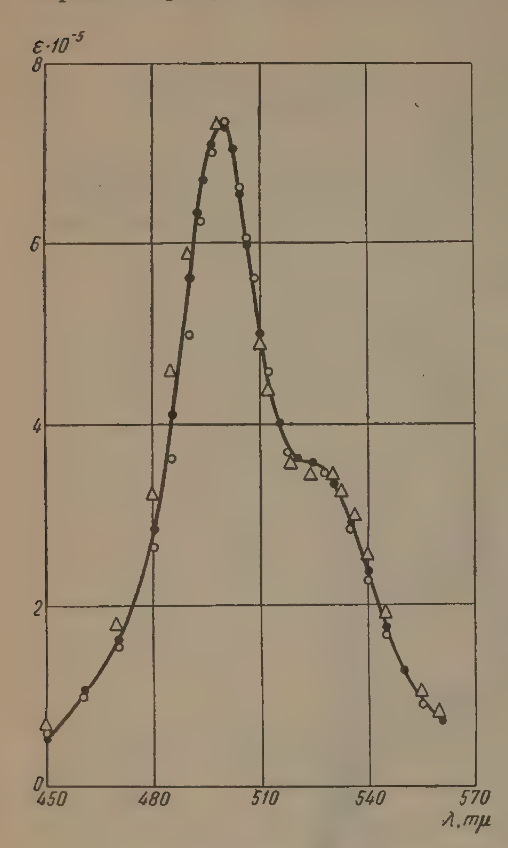


Рис. 2. Спектр поглощения димеров различных концентраций c (в г см$^{-3}$), рассчитанный для $c = 8 \cdot 10^{-5}$ (черные точки) и $c = 1 \cdot 10^{-4}$ (светлые точки) и измеренный для концентрированного раствора $c = 2 \cdot 10^{-3}$ (треугольники)

В ряде случаев при увеличении концентрации вещества в растворе наблюдается или тушение или возникновение люминесценции за счет образования ассоциатов. Если считать, что наблюдаемое изменение интенсивности люминесценции I при изменении концентрации раствора обусловлено лишь образованием полимеров, то, воспользовавшись законом действия масс и ходом изменения интенсивности люминесценции, можно определить как состав, так и концентрацию образующихся в растворе полимеров.

Пусть образующиеся полимеры не обладают свойством люминесценции. Тогда

$$\frac{(c - mx)^m}{x} = K \text{ и } I = \alpha(c - mx),$$

где c, x, K и m имеют те же значения, что и ранее, а α — коэффициент пропорциональности. Написав такие уравнения для трех растворов, которые выбраны так, что $a_3 = a_2^2$, где $a_3 = \frac{I_3}{I_1}$ и $a_2 = \frac{I_2}{I_1}$, можно получить

$$x_1 = \frac{c_2 - c_1 a_2}{m(a_2^m - a_2)} = \frac{c_3 - c_1 a_3}{m(a_3^m - a_3)},$$

$$m = \frac{\lg \left\{ \frac{(c_3 - c_1 a_3) \pm \sqrt{(c_3 - c_1 a_3)^2 + 4(c_2 a_3 - c_3 a_2)(c_2 - c_1 a_2)}}{2(c_2 - c_1 a_2)} \right\}}{\lg a_2}.$$

Воспользовавшись этими формулами, мы сделали попытку определить состав полимера, образующегося в растворах родамина 6Ж-экстра. Для этого исследовалась зависимость интенсивности люминесценции от концентрации вещества (рис. 3). Однако получить правильное значение m для данного объекта не удалось. Дело в том (как легко убедиться из рис. 1 и 3), что в нашем случае тушение люминесценции обусловлено не только образованием в растворе нелюминесцирующих димеров, а и миграцией энергии. Действительно, при переходе от концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ г $\cdot$ см$^{-3}$ интенсивность люминесценции падает в 2,4 раза, а абсолютная концентрация люминесцирующих мономеров в этих растворах возрастает с $2{,}3 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-5}$ г см^3 — в 3,5 раза.

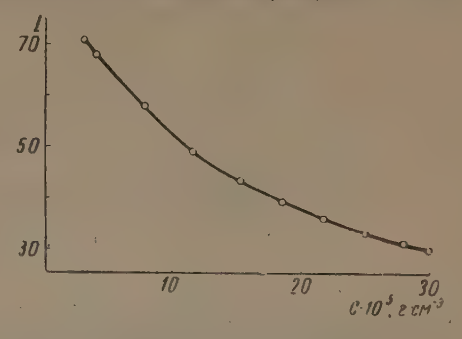


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации родамина 6Ж-экстра

Таким образом, предложенный метод определения состава полимеров по спектрам люминесценции можно применять лишь для таких растворов, где практически отсутствует тушение люминесценции посредством миграции энергии.

Цитированная литература

1. Кравец Т. П., Песькина А. А., Жидкова З. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **14**, 493 (1950).
2. Левшин В. Л., Баранова Е. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 424 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ

ОБ «АКТИВАЦИИ» ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО АНАЛОГОВ

В лаборатории фотобиохимии Института биохимии им. А. Н. Баха Академии наук СССР, руководимой А. Н. Терениным [1, 2], и независимо Ливингстоном с сотрудниками в США [3] было обнаружено интересное свойство растворов хлорофилла в неполярных растворителях, таких как бензол, толуол, CCl_4 и т. п., изменять интенсивность флуоресценции с одновременным изменением поглощения, в зависимости от отсутствия или присутствия в растворе ничтожных количеств полярных соединений. Например, если раствор хлорофилла ($\sim 10^{-5}$—10^{-6} M) в хорошо очищенном толуоле откачать форвакуумным насосом при кипении, в результате чего из него полностью удаляется вода, то интенсивность его флуоресценции резко уменьшается. Одновременно с этим понижается главная полоса поглощения и максимум ее слегка сдвигается в длинноволновую сторону (рис. 1). Достаточно теперь впустить в сосуд обычный невысушенный воздух и взболтать раствор, чтобы интенсивность флуоресценции и поглощения приняли прежнюю величину. Следует отметить, что спектр поглощения и интенсивность флуоресценции растворов хлорофилла в толуоле на воздухе практически не отличаются от таковых для растворов в полярных растворителях. Впуск сухого воздуха в откачанный толуоловый раствор не вызывает никаких изменений. Наоборот, добавка ничтожных количеств других полярных соединений, например спиртов или аминов, производит точно такое же «активирование» по терминологии Ливингстона, как и впуск влажного воздуха.

Нам удалось показать [2], что подобное же явление наблюдается и с толуоловыми растворами синтетического соединения, фталоцианина магния, сходного по строению своей молекулы с хлорофиллом. Приготовление флуоресцирующего раствора этого пигмента в неполярных растворителях представляет известные трудности вследствие нерастворимости его кристаллов в этих растворителях. Однако, по нашим данным, стойкие растворы этого пигмента в толуоле можно получить смешиванием его крепкого раствора в серном эфире с толуолом и последующим удалением эфира выпариванием в водяной бане и выкачиванием форвакуумным насосом. Если подобный раствор находится в атмосфере обычного влажного воздуха, то пигмент постепенно переходит в коллоидное состояние и через несколько дней выпадает из раствора. Работа со свежеприготовленным раствором является поэтому необходимым условием для выявления эффекта добавок полярных веществ на спектр поглощения и флуоресценцию этого пигмента. Несоблюдение этого условия и послужило, по-видимому, причиной того, что Ливингстон и Вейль [4], сделавшие попытку, после появления нашего сообщения в печати, использовать этот пигмент для своих опытов, отказались от него, считая, что фталоцианин магния может давать только коллоидные растворы. В то же время наши опыты показали, что именно с этим пигментом получаются особенно хорошо выраженные изменения величины поглощения в максимуме (рис. 2).

При изучении факторов, влияющих на вышеописанный эффект, мы обнаружили, что он наблюдается только с теми аналогами хлорофилла, ко-

торые содержат в центре молекулы атом магния. Растворы феофитина, отличающегося от хлорофилла только тем, что он вместо магния в центре молекулы содержит 2H, а также растворы фталоцианина без металла,

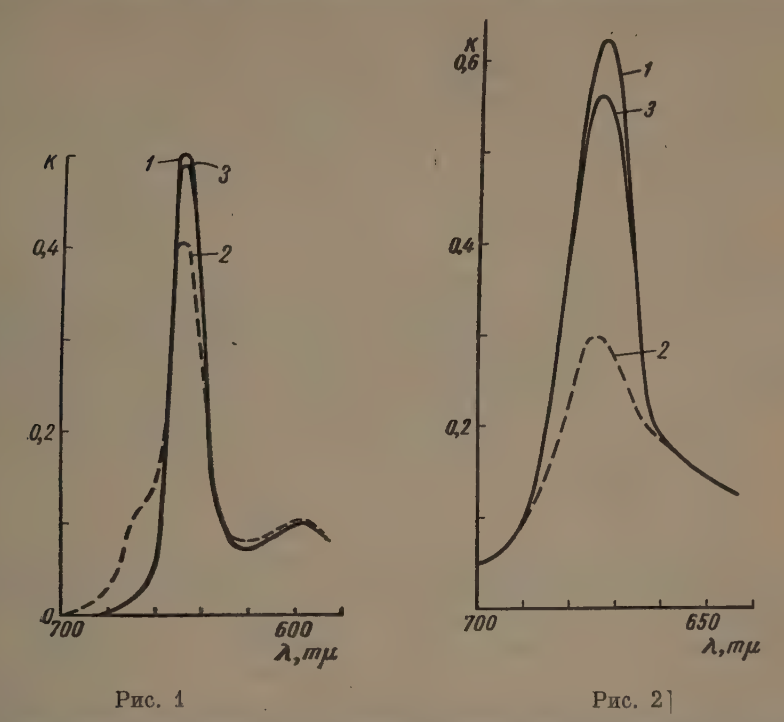


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Изменение поглощения *K* в красной части спектра раствора хлорофилла в толуоле: *1* — исходный раствор, *2* — после удаления влаги откачиванием, *3* — после впуска влажного воздуха

Рис. 2. Изменение красной полосы поглощения фталоцианина магния в толуоле. Обозначения те же, что на рис. 1

в толуоле, имели одинаковые поглощение и флуоресценцию, независимо от присутствия или отсутствия полярных примесей.

При трактовке описанного явления возникает вопрос, в каких растворителях молекула хлорофилла обладает наименее измененными поглощением и флуоресценцией. На первый взгляд кажется, что именно в неполярных растворителях, где внешнее воздействие на молекулу значительно меньше, последняя находится в более нормальном, изолированном состоянии. Тогда следует признать, что мономерная молекула хлорофилла не флуоресцирует, а флуоресценцией обладают только соединения этой молекулы с полярными веществами.

На такую, несколько необычную, точку зрения, противоречащую большинству других экспериментальных данных, встали вначале Ливингстон с сотрудниками [3], когда они выдвинули предположение, что в неполярных растворителях хлорофилл присутствует в виде нефлуоресцирующих мономерных молекул и только присоединение полярных молекул по месту циклопентанонового кольца хлорофилла приводит к появлению флуоресцирующей формы.

Однако под давлением полученных новых фактов, в частности обнаруженной нами роли магния в этом явлении, наличия подобного эффекта у алломеризованного хлорофилла, а также у фталоцианина магния, т. е. у пигмента, вообще не содержащего циклопентанонового кольца, Ливингстон с сотрудниками по существу отказались от своего предположения, хотя и не выразили этого достаточно ясно в своих последующих сообщениях [4, 5].

Вновь проведенное нами рассмотрение имевшихся ранее фактов, а также результатов дополнительно проведенных опытов, в частности по влиянию температуры (рис. 3), привело нас к следующему объяснению вышеописанного эффекта. В неполярных растворителях, вследствие отсутствия диссоциирующего действия среды, молекулы хлорофилла и его аналогов, содержащих магний, находятся в состоянии нефлуоресцирующих димеров (или более сложных агрегатов). Отсутствие эффекта у соеди-

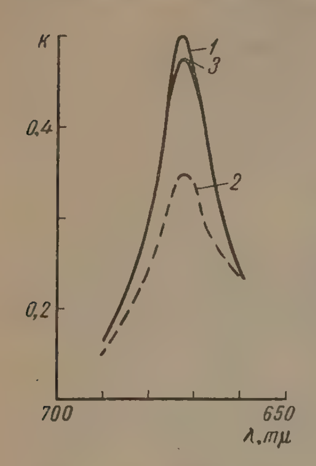


Рис. 3. Влияние понижения температуры на вид красной полосы поглощения фталоцианина магния в толуоле: *1* — исходный раствор при 20°, *2* — после понижения температуры до — 40°, *3* — после повторного нагревания до 20°. Подобный эффект для раствора фталоцианина без металла в толуоле не наблюдается

нений, не содержащих магний, свидетельствует о том, что соединение двух молекул в димер происходит за счет дополнительных координационных валентностей, имеющихся у атома магния.

Присоединение молекулы полярного соединения к пигменту (по-видимому, также по магнию) вызывает распад димеров на обычные флуоресцирующие мономеры. За то, что здесь имеет место взаимодействие стехиометрического порядка, говорит тот факт, что для полного эффекта усиления флуоресценции в случае активных полярных соединений (воды, пиридина, спирта и т. п.) необходимы только очень малые количества этих соединений, сравнимые с количеством пигмента.

Все кинетические кривые, рассматриваемые Ливингстоном с сотрудниками [3], как подтверждающие их концепцию образования флуоресцирующих соединений, вполне подходят и с точки зрения выдвигаемого нами объяснения, так как и в этом случае дело идет о стехиометрическом взаимодействии хлорофилла и полярных добавок, хотя причина усиления флуоресценции совсем другая.

За то, что невозмущенным в отношении поглощения и интенсивности флуоресценции является состояние молекулы пигмента в присутствии полярных соединений, говорит тот факт, что интенсивность флуоресценции, ее спектр и спектр поглощения полностью «активированных» растворов пигментов в толуоле не зависят от природы «активатора». Трудно думать, что если бы полярные добавки оказывали непосредственное влияние на спектр поглощения и появление флуоресценции пигмента, то разница в природе этих добавок не сказывалась, хотя бы немного, на указанных характеристиках, тем более, что на фотохимическое поведение, в частности на скорость фотохимического окисления, пигментов этот фактор оказывает заметное влияние [6].

Все остальные, известные в настоящее время экспериментальные данные, имеющие отношение к разбираемому явлению, полученные как нами, так и Ливингстоном с сотрудниками, также легко объясняются с точки зрения этой гипотезы.

Таким образом, присоединение полярных добавок к молекуле хлорофилла или других соединений, аналогичных ему по строению и содержащих магний, не является непосредственной причиной появления флоуресценции, а играет только косвенную роль, приводя к распаду флуоресцирующих димеров (агрегатов) на флуоресцирующие мономеры. Поэтому

вряд ли даже целесообразно называть описанное явление активацией флуоресценции молекулы пигмента, так как по существу здесь имеется только обычное явление перехода пигмента из конденсированного в молекулярно распределенное состояние.

Цитированная литература

1. Евстигнеев В. Б., Гаврилова В. А., Красновский А. А., Докл. АН СССР, 66, 1133 (1949).
2. Евстигнеев В. Б., Гаврилова В. А., Красновский А. А., Докл. АН СССР, 70, 261 (1950).
3. Livingston R., Watson W. F., Mc. Ardle J., J. Amer. Chem. Soc., 71, 1542 (1949).
4. Livingston R., Weil S., Nature, 170, 750 (1952).
5. Livingston R., Статья в «Research in Photosynthests», изд. H. Gaffron, N.-Y., 1957.
6. Евстигнеев В. Б., Гаврилова В. А., Докл. АН СССР, 89, 523 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Л. А. КРАВЦОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ХЛОРОФИЛЛА И ФЕОФИТИНА

1. При изучении спектров хлорофилла и родственных соединений обнаруживается сильная зависимость спектров от природы растворителя и различных примесей. Спектры хлорофилла в растворе и живом листе заметно отличаются друг от друга. Это вызывает необходимость особо тщательного измерения положения и контуров полос.

В настоящей работе проведено исследование контура полос люминесценции, изучена поляризация полос люминесценции и измерены спектры люминесценции при низких температурах.

2. По сравнению с другими красителями полосы поглощения и люминесценции хлорофилла и родственных соединений очень узки и сильно перекрывают друг друга. Последнее приводит к очень сильному изменению спектров люминесценции вследствие реабсорбции. На это обращали внимание многие исследователи [1]. Цшейле и Гаррис [2] провели подробное исследование влияния реабсорбции на спектры люминесценции хлорофилла a и b. Однако они сами отмечают, что их данные не могут служить основанием для количественного учета реабсорбции. В их опытах изменялась геометрия свечения.

В наших исследованиях узкий пучок возбуждающего света и люминесцирующий слой в кювете всегда оставались на одном и том же расстоянии от щели монохроматора и были ограничены специальной алюминиевой диафрагмой 3×10 мм. Изменение толщины поглощающего слоя осуществлялось путем перемещения кюветы. Эти опыты производились с раствором феофитина a в бензоле (концентрация 10,8 мг л$^{-1}$), спектры поглощения и люминесценции которого очень мало отличаются от спектров хлорофилла. Люминесценция возбуждалась группой ртутных линий (лампы СВДШ-250-3) в области спектра 320—390 mμ, направление наблюдения было перпендикулярно пучку возбуждающего света. Свет от лампы пропускался через тепловой светофильтр (раствор медного купороса в кварцевой кювете) и светофильтр УФС-3. Спектры люминесценции измерялись на монохроматоре УМ-2; приемником радиации служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-22. Полученные спектры приведены на рис. 1.

Из рисунка видно, что второй максимум люминесценции феофитина при различных толщинах поглощающего слоя сохраняет свою величину. Пересчет по формуле Бугера значений интенсивности, полученных при различных толщинах поглощающих люминесценцию слоев для разных частот, дал совпадение с точностью до 4% со значениями интенсивности, измеренными при минимальном поглощающем слое. Толщина минимального поглощающего слоя была примерно равна толщине пучка возбуждающего света (~1 мм). При особо точных определениях контура первой полосы люминесценции в дальнейших опытах учитывался и этот поглощающий слой.

Сильное перекрытие полос люминесценции и поглощения обусловливает возникновение вторичной люминесценции. Однако в случае хлорофилла, как показывают опыты, она незначительна и ею можно пренебречь. Это позволяет применять для учета реабсорбции метод Левшина [3], т. е.

использовать фронтальное возбуждение люминесценции хлорофилла. Применение обоих методов дает одинаковые результаты [4].

3. Для более детального исследования соответствия полосы люминесценции и полосы поглощения применено универсальное соотношение Степанова [5—9], в работах которого показано, что спектры погло-

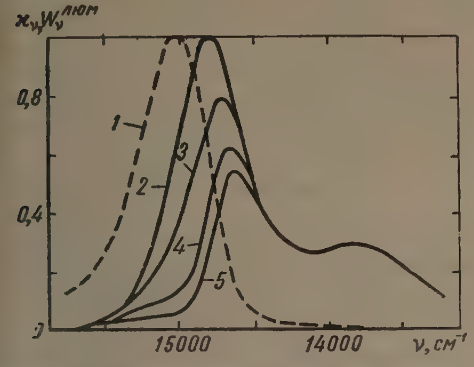


Рис. 1. Спектр поглощения (*1*) и спектр люминесценции феофитина *a* в бензоле (концентрация 10,8 мг л$^{-1}$) при разных толщинах поглощающего люминесценцию слоя: *2* — минимальный слой, *3* — 5,5 мм, *4* — 14 мм, *5* — 20 мм

щения и люминесценции сложных молекул связаны между собой следующим соотношением:

$$\frac{W_\nu^{люм}}{\varkappa_\nu} = d(T)\,\nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \qquad (1)$$

где $W_\nu^{люм}$ — мощность люминесценции и $\varkappa_\nu$ — коэффициент поглощения при частоте ν, $d(T)$ — постоянная, зависящая от температуры.

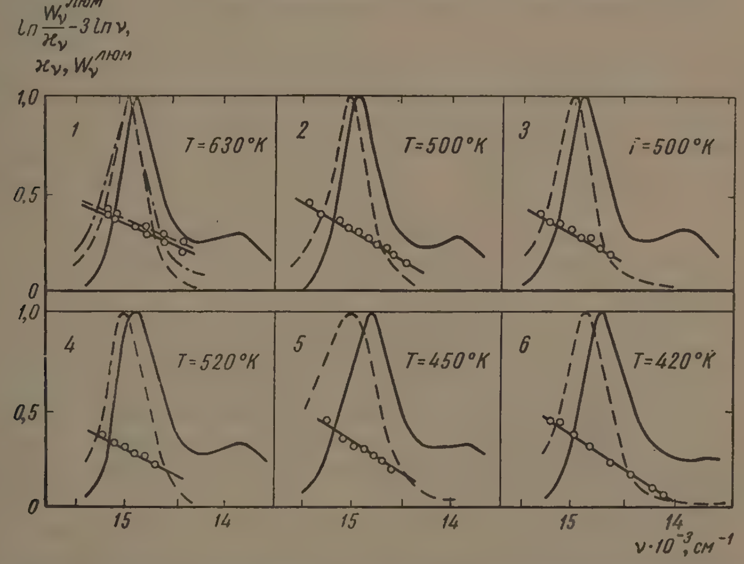


Рис. 2. Спектры поглощения (пунктир) и спектры люминесценции (сплошные линии) растворов, а также прямые, выражающие величину $\ln\frac{W_\nu^{люм}}{\varkappa_\nu}$ 3 $\ln\nu$ для каждого спектра. Феофитин *a* : *1* — в изобутаноле (штрих-пунктирная кривая — при 60°, соответствующая прямая — пунктирная), *2* — в этаноле, *3* — в изоамиловом спирте, *4* — в метиловом спирте. Хлорофилл: *5* — хлорофилл *b* в этаноле, *6* — хлорофилл *a* в этаноле

Уравнение (1) после логарифмирования принимает вид:

$$\ln\frac{W_\nu^{люм}}{\varkappa_\nu} - 3\ln\nu = -\frac{h\nu}{kT} + \ln d(T). \qquad (2)$$

Величина $\ln\frac{W_\nu^{люм}}{\varkappa_\nu} - 3\ln\nu$ является линейной функцией от частоты.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции и поглощения (только красная полоса) феофитина *а* в разных растворителях и хлорофиллов *а* и *b* в этаноле. На этом же рисунке приведены зависимости величин $\ln\frac{W_\nu^{\text{люм}}}{\varkappa}$ — — 3 ln ν от частоты ν для соответствующих спектров. Из рисунка видно, что в достаточно широкой области каждого спектра имеет место линейная зависимость величины $\ln\frac{W_\nu^{\text{люм}}}{\varkappa_\nu} - 3\ln\nu$ от частоты. Это указывает на справедливость применения универсального соотношения (1) к спектрам поглощения и люминесценции хлорофилла и родственных ему соединений. Следует отметить, что при построении спектров люминесценции учитывалась реабсорбция.

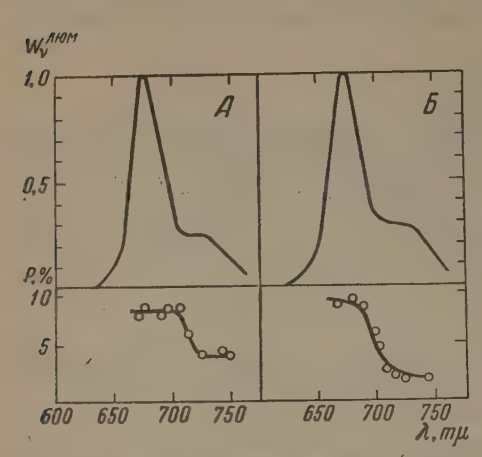


Рис. 3. Спектры люминесценции (мощность излучения $W_\nu^{\text{люм}}$) и степень поляризации (*P*, %): *А* — хлорофилла *а* в спирто-глицериновом растворе и *Б* — феофитина *а* в циклогексаноле

4. Некоторые авторы [1] предполагали, что вторая полоса люминесценции обусловлена колебательной структурой. В связи с этим для определения природы второй полосы люминесценции хлорофилла и родственных ему соединений была исследована поляризация первой и второй полосы. При исследовании была использована установка, описанная в [10]. Люминесценция возбуждалась параллельным пучком поляризованного света в участке спектра 320—470 mμ. Наблюдение велось в направлении, перпендикулярном пучку возбуждающего света. Деполяризация, вносимая монохроматором и фотоумножителем, учитывалась. Установка проверена на растворе родамина Б-экстра в глицерине и в воде и дала результаты, совпадающие с результатами, полученными Вавиловым и Левшиным [11] и Феофиловым [12].

На рис. 3 приведены спектры люминесценции хлорофилла *а* в спирто-глицериновом растворе и феофитина *а* в циклогексаноле и соответствующие им значения степени поляризации. Как видно из рисунка, степени поляризации полос обоих веществ различны, причем величина ее остается постоянной в пределах каждой отдельной полосы. Для хлорофилла *а* степень поляризации первой полосы $p_1 = 8{,}5\%$, второй — $p_2 = 4{,}3\%$; для феофитина $p_1 = 9\%$ и $p_2 = 2\%$.

В работах Вавилова и Левшина [11, 13] показано, что степень поляризации одинакова в различных участках одной и той же полосы люминесценции, соответствующей определенному электронному переходу.

Поэтому, на основании полученных результатов, можно сделать предположение, что вторая полоса люминесценции хлорофилла и родственных ему соединений не обусловлена колебательной структурой. Две полосы люминесценции этих веществ, по-видимому, связаны с переходами с двух различных электронных уровней.

5. Для уточнения природы второй полосы люминесценции хлорофилла были измерены спектры люминесценции хлорофилла *а* в изобутиловом спирте при низких температурах. Результаты исследования представлены на рис. 4. Для всех кривых значения максимумов в первой полосе люминесценции приведены к единице. Как видно из рисунка, с понижением температуры величина максимума второй полосы люминесценции увеличивается относительно максимума первой полосы. Если считать, что интенсивности полос люминесценции пропорциональны населенностям уровней, то с по

нижением температуры населенность уровня с более высокой энергией должна падать быстрее, чем населенность уровня с меньшей энергией. Следовательно, интенсивность первой, более коротковолновой, полосы должна уменьшаться. Наряду с этим наблюдается незначительная деформация первой полосы люминесценции.

Такое относительное изменение интенсивности одной полосы люминесценции по сравнению с интенсивностью другой полосы свидетельствует, что эти полосы связаны со структурой возбужденных состояний. Если бы они были обусловлены структурой основного электронного состояния, как это обычно считается для спектров люминесценции [14], то с понижением температуры их интенсивность изменялась бы одинаково. Связаны ли эти полосы с колебательными уровнями одного электронного состояния или они соответствуют различным возбужденным электронным состояниям,— требует особого доказательства. Однако, сопоставляя температурные измерения с измерениями поляризации, уже теперь можно считать, что полосы люминесценции хлорофилла и его производных образуются в результате переходов с двух электронных уровней.

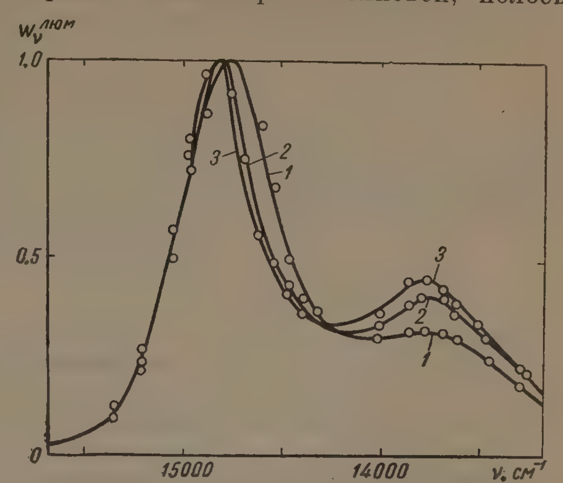


Рис. 4. Спектры люминесценции хлорофилла a в изобутиловом спирте при температурах: 1 — $t=$ 19°, 2 — $t=$ —120°, 3 — $t=$ —140°

В заключение приношу глубокую благодарность Б. И. Степанову за руководство работой, Н. П. Иванову и В. В. Грузинскому за помощь в проведении опытов и расчетов.

Цитированная литература

1. Рабинович Е., Фотосинтез, ИЛ, М., 1953.
2. Zscheile F. P., Harris D. G., J. Phys. Chem., 47, 623 (1943).
3. Левшин В. Л., Ж. физ. хим., 2, 641 (1931).
4. Кравцов Л. А., Иванов Н. П., Инж. физ. жур., 2, 45 (1958).
5. Степанов Б. И., Казаченко Л. П., Изв. АН БССР, 3, 53 (1955).
6. Степанов Б. И., Докл. АН СССР, 112, 839 (1957).
7. Степанов Б. И., Казаченко Л. П., Докл. АН СССР, 112, 1027 (1957).
8. Степанов Б. И., Казаченко Л. П., Оптика и спектроскопия, 2, 339 (1957).
9. Степанов Б. И., Доклад на VI Всесоюзном совещании по люминесценции 1958.
10. Кравцов Л. А., Грузинский В. В., Докл. АН БССР, 1, 103 (1957).
11. Вавилов С. И., Левшин В. Л., Z. Phys., 16, 135 (1923).
12. Феофилов П. П., Докторская диссертация, Гос. оптич. ин-т, 1955.
13. Вавилов С. И., Z. Phys., 32, 721 (1925).
14. Степанов Б. И., Люминесценция сложных молекул. Минск, АН БССР, стр. 152, 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Ф. Ф. ЛИТВИН и А. А. КРАСНОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ХЛОРОФИЛЛА И ЕГО СОСТОЯНИЯ В ЛИСТЬЯХ РАСТЕНИЙ ПО СПЕКТРАМ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Исследование спектров флуоресценции этиолированных (выросших в темноте) и зеленеющих листьев представляет интерес как для выяснения природы состояния пигментов в листе, так и для изучения процессов их биосинтеза. Весьма существенно, что при этом не происходит нарушения естественного состояния пигментной системы.

Нами исследовались заключительные фотохимические этапы образования хлорофилла в процессе зеленения этиолированных листьев при их освещении.

При комнатной температуре происходят быстрые фотохимические превращения пигментов под действием интенсивного света, возбуждающего флуоресценцию, и это создает значительные трудности для исследования. Фиксирование листьев нагреванием для остановки процессов [1] не достигает цели, так как при этом значительно нарушается нативное состояние объекта. Поэтому мы применили охлаждение этиолированных и зеленеющих листьев (до температуры ниже —100°) и снятие спектров флуоресценции в этом состоянии. Глубокое охлаждение само по себе не вызывает нарушения процесса первоначального образования хлорофилла, а только сильно затормаживает этот процесс [2].

Флуоресценция зеленых листьев исследовалась рядом авторов. Френч и его сотрудники [3] показали, что положение первого максимума флуоресценции хлорофилла в листе (686 mμ) определяется реабсорбцией флуоресценции. Ими было также показано, что в молодых светло-зеленых листьях первый максимум сдвинут в коротковолновую сторону (до 676 mμ). Спектры флуоресценции этиолированного листа, фиксированного нагреванием, исследовались Виргиным [1]. Однако нагревание резко изменяло спектры флуоресценции в связи с нарушением нативности объекта. В литературе мы не нашли данных по спектрам флуоресценции этиолированных и зеленых листьев в коротковолновой области спектра (400—600 mμ).

Нами флуоресценция листьев возбуждалась спектральной областью 360—580 mμ, выделяемой из спектра ртутно-кварцевой лампы СВДШ-250 с помощью стеклянных светофильтров. Спектры фотографировались на спектрографе ИСП-73, на пластинках типа «панинфра». Исследовались спектры нескольких видов растений (фасоль, кукуруза, рожь и т. д.).

В спектрах флуоресценции этиолированных листьев наблюдаются три отчетливых максимума при 633, 655 и 705—707 mμ и более слабый максимум при 690—694 mμ (таблица). Наиболее интенсивна флуоресценция при 655 mμ.

При освещении этиолированного листа в течение одной минуты происходят резкие изменения спектра его флуоресценции. Максимумы 655 и 707 mμ ослабляются и быстро исчезают, максимум 633 mμ также ослабляется, появляется новый максимум: 690—694 mμ. При дальнейшем освещении листьев появляется флуоресценция с максимумом в области 675 mμ, затем этот максимум смещается в длинноволновую сторону до 680—682 mμ.

Положение максимумов флуоресценции в спектрах листьев (в mμ)			Соединения, которым принадлежит флуоресценция
этиолированные	зеленеющие	темно-зеленые	
410		410	Неизвестно
420—425		420—425	Неизвестно
435—440		435—440	Пиридин-нуклеотиды в связанной форме
455—460		455—460	Свободные пиридин-нуклеотиды или флавины
515—520		515—520	Продукты превращения пигментов (хлорофилла или протохлорофилла)?
555		555	
595		595	
632—633			Протохлорофилл
655			Форма протохлорофилла (или протохлорофиллид)
	675		Хлорофилл-*a*
	680—682		
		686	
690—694	690	(690)	Предшественник хлорофилла (хлорофиллид?)
705—707			Протохлорофилл
		730—735	Хлорофилл-*a* (второй максимум)
		812—815	Хлорофилл-*a* (третий максимум)

В зеленых листьях растений, выросших на свету в течение нескольких суток, обнаруживаются три максимума флуоресценции при 686, 730—735 и 812 mμ, что согласуется с литературными данными, а также слабая и узкая полоса флуоресценции при 690 mμ. Положение этих максимумов не изменяется под действием света (таблица).

Итак, в спектрах флуоресценции этиолированных листьев наблюдается по крайней мере три максимума флуоресценции. Очевидно, что максимумы при 633 mμ и 705—707 mμ принадлежат протохлорофиллу. В исследованных нами экстрактах пигментов этиолированных листьев обнаруживаются характерные максимумы флуоресценции протохлорофилла.

Однако в экстрактах из этиолированных листьев не удается обнаружить флуоресценцию, которую по положению спектра можно было бы сопоставить с полосой флуоресценции при 655 mμ, наблюдавшейся нами непосредственно в листе. Таким образом, эта форма пигмента с максимумом 655 mμ, очевидно, свойственна нативному состоянию пигмента.

Существенно отметить, что положение этого максимума весьма близко к максимуму спектра действия зеленения — 650 mμ [4]. В то же время исчезновение этого максимума при освещении листьев во времени полностью соответствует периоду быстрого образования первоначального хлорофилла [5]. Эти данные свидетельствуют о наличии в этиолированных листьях особой формы предшественника хлорофилла, обладающей фотобиохимической активностью и определяющей основные черты конечных стадий процесса биосинтеза хлорофилла.

Результатомф отохимического процесса является образование формы хлорофилла с максимумом флуоресценции при 690 mμ. Этот максимум значительно сдвинут не только по отношению к максимуму флуоресценции хлорофилла-*a* в растворе (669 mμ в ацетоне), но и сильно смешен по отношению к максимуму флуоресценции хлорофилла во взрослых листьях (680 mμ). Однако при экстрагировании пигментов из листьев в растворе обнаруживаются максимумы флуоресценции только хлорофилла-*a*. Очевидно, что «форма 690»и «форма 655» характерны для пигментов (хлорофилла и протохлорофилла) в состоянии естественной связи. Об этом свидетельствуют также опыты с нагреванием листьев. При нагревании этиолированного листа до 90° в воде максимум 655 mμ полностью исчезает, одновременно усиливается флуоресценция при 633 и 692 mμ. При нагревании листа, освещенного в течение 1 мин., максимум 690 mμ смещается до 680 mμ (т. е. к положению, характеризующему флуоресценцию зеленого листа).

Таким образом, обнаруженные промежуточные формы, свойственные живому листу, очень лабильны и быстро исчезают не только при экстрагировании, но и при нагревании листа. Поэтому они не были обнаружены в работах, где изучалось образование хлорофилла по спектрам флуоресценции экстрактов или нагретых листьев [1, 3].

В дальнейшем течении процесса образования хлорофилла максимум 690 mμ смещается в коротковолновую сторону до 675 mμ, а затем постепенно сдвигается опять в длинноволновую сторону до 680 mμ. Это положение максимума соответствует, по-видимому, завершающей стадии биосинтеза хлорофилла. Последующее смещение максимума флуоресценции до 686 mμ, как показал Френч [3], объясняется реабсорбцией света флуоресценции.

В недавно опубликованной работе Шибата [6] была прослежена последовательность изменений спектров поглощения в процессе зеленения этиолированного листа, аналогичная наблюдавшейся нами последовательности изменения спектров флуоресценции. Данные Шибата подтверждаются также нашими измерениями спектров поглощения этиолированного и зеленеющего листа при комнатной температуре на регистрирующем спектрофотометре СФ-2М.

Как в указанной работе, так и по нашим данным, промежуточные формы с максимумами 675 и 680 mμ могут образовываться и в темноте из формы 690, возникшей при освещении этиолированного листа.

Наши измерения спектров флуоресценции зеленеющих листьев при различных температурах, при которых происходил процесс образования хлорофилла, показали, что скорость образования формы 690 почти одинакова при 0, 20 и 40°, что подтверждает фотохимический характер процесса. Однако при 20° указанный процесс идет несколько быстрее, чем при 20 и 40°, а при 90° не идет совсем. Очевидно, фотохимический процесс осложняется при его осуществлении в биологической системе, замедляясь в условиях, ведущих к денатурации белка, связанного с пигментом [2].

Превращение формы 690 в форму 675 зависит от температуры и не идет при 0°.

Таким образом, процесс образования хлорофилла из протохлорофилла, считавшийся фотохимической реакцией, осложненной биологическими условиями [2], по-видимому, является сочетанием различных процессов. При этом собственно фотохимической стадией (осложненной биологическими условиями) является образование хлорофиллоподобного продукта с максимумом флуоресценции 690 mμ. По-видимому, с участием темновых (ферментативных) процессов последовательно образуются формы пигментов с максимумами флуоресценции 675 и 680 mμ.

Интересен вопрос о возможности участия обнаруженных промежуточных форм в процессе биосинтеза хлорофилла во «взрослом» зеленом листе. Весьма вероятно, что на эту возможность указывает слабая полоса флуоресценции при 690 mμ, наблюдавшаяся нами во взрослых листьях, и максимум флуоресценции протохлорофилла, который мы наблюдали в экстрактах зеленых листьев, выдержанных в темноте.

Точная интерпретация обнаруженных изменений спектров флуоресценции листьев в процессе зеленения в настоящее время затруднительна. В первую очередь это относится к объяснению форм с максимумами флуоресценции 655 и 690 mμ, необычно сильно смещенными в длинноволновую сторону. Судя по флуоресценции экстрактов, эти формы обладают спектрами, свойственными протохлорофиллу и хлорофиллу.

В последнее время в работе Вольфа и Прайса [7] и Годнева с сотрудниками [8] обосновываются новые взгляды на процесс биосинтеза хлорофилла, согласно которым заключительные стадии этого процесса осуществляются через протохлорофиллид (Mg-винилфеопорфирин-a_5) и хлорофиллид. Возможно, что наблюдавшиеся нами максимумы 655 и 690 mμ принадлежат соответственно протохлорофиллиду и хлорофиллиду-*a* в связанной с белком форме. При этом смещение спектров в длинноволновую

сторону может быть объяснено ионизацией свободной карбоксильной группы пигмента. Смещение максимума 690 mμ в коротковолновую сторону в этом случае можно связывать с этерификацией хлорофиллида под действием хлорофиллазы.

Для изучения возможного участия ферментативных систем в процессах биосинтеза нами была исследована также флуоресценция листьев в коротковолновой части спектра. При этом обнаружен ряд максимумов при 410, 420, 455, 460 mμ (в этиолированных и в зеленых листьях).

Максимумы 440, 455—460 mμ принадлежат, по-видимому, восстановленным пиридин-нуклеотидам в свободной и связанной с апоферментом форме [9]. Возможно, что флуоресценция в коротковолновой области спектра частично обусловливается клетчаткой листа или близкими к ней соединениями. В средней части спектра обнаружены неидентифицированные нами максимумы при 515—520, 555 и 595 mμ, возможно принадлежащие измененным формам пигментов — хлорофилла и протохлорофилла.

Цитированная литература

1. Virgin H. I., Physiol. Plantarum, 8, 389 (1955).
2. Smith J. H. C., Benitez A. Plant. Physiol., 29, 135, 1954.
3. French C. S., Young V. K., J. Gen. Physiol., 35, 873 (1952); French C. S., статья в сб. Luminescence of Biological Systems, стр. 51.— Washington, 1955.
4. Koski V. M., French C. S., Smith J. H. C., Arch. Biochem. and Biophys., 31, 1 (1951).
5. Koski V. M., Arch. Biochem. and Biophys., 29, 339 (1950).
6. Shibata K., J. Biochem. (Japan), 44, 147 (1957); Литвин Ф. Ф., Красновский А. А., Докл. АН СССР, 117, 106 (1957).
7. Wolf J. B., Price L., Plant. Physiol., 31, 30 (1956).
8. Годнев Т. Н., Шлык А. А., Ляхнович Я. П., Физиол. растений, 4, вып. 5, 393 (1957).
9. Duysens L. M. N., Amesz I., Biochim. et biophys. acta, 24, 19 (1957); Theorell H., Nydaard A. P., Acta Chem. scand., 8, 1649 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Ю. А. ВЛАДИМИРОВ

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ В РАСТВОРАХ, КРИСТАЛЛАХ И БЕЛКАХ

Изучение флуоресценции веществ, как известно, дает возможность не только судить о состоянии молекул в системе, но и позволяет исследовать энергетические взаимодействия между молекулами.

В предыдущем исследовании было показано, что присоединение к молекуле гемоглобина флуоресцирующего красителя делает возможной миграцию энергии кванта света с красителя на геминовую группу, что приводит к отщеплению от последней окиси углерода [1]. Была предположена возможность резонансной миграции энергии между молекулами ароматических аминокислот в пределах всякой белковой молекулы. В концентрированных растворах тирозина и триптофана наблюдалось концентрационное тушение флуоресценции, которого не обнаруживалось в кристаллах аминокислот [2]. Представляло интерес изучить спектры флуоресценции аминокислот в упомянутых системах для выяснения возможности их энергетического взаимодействия.

Исследование спектров флуоресценции растворов аминокислот производилось Боуманом и др. [3], более точные измерения были сделаны Тилом и Вебером [4]. Нами использовалась установка, состоящая из монохроматора ОФ-4, фотоумножителя ФЭУ-18, двухкаскадного избирательного усилителя и осциллографа 30-7 в качестве пикового вольтметра. Усилитель представлял собой первые два каскада усилителя Сущинского [5]. Флуоресценция возбуждалась светом ртутно-кварцевой лампы высокого давления ПРК-7 (1000 W), пропущенным через газовый хлор-бромный фильтр. Объект освещался спереди. Поглощение растворов не превышало 0,1—0,2; поглощение кристаллов равнялось единице. Исследовались спектры флуоресценции растворов и порошков аминокислот: тирозина, триптофана и фенилаланина, а также растворов белков: зеина, арахина, сывороточного альбумина человека и яичного альбумина. Были использованы следующие обозначения n_λ, $\frac{\text{кванты}}{\Delta\lambda}$ — интенсивность флуоресценции с поправкой на спектральную чувствительность прибора; $T = 1 - \frac{I}{I_0}$ — поглощение возбуждающего света исследуемым раствором.

Спектры флуоресценции ароматических аминокислот в растворе 0,1 *M* Na_2HPO_4 изображены на рис. 1. Максимумы флуоресценции тирозина (302 mμ) и первый максимум триптофана (346 mμ) близки к максимумам, найденным Тилом и Вебером (303 и 348 mμ). Второй, расплывчатый, максимум флуоресценции триптофана (360—365 mμ) обусловлен, возможно, тем, что нами использовался рацемат триптофана, тогда как Тил и Вебер использовали *l*-триптофан. Найденный Тилом и Вебером максимум фенилаланина (282 mμ) в наших измерениях оказался состоящим из трех небольших максимумов: 282, 285 и 289 mμ, кроме того, намечается максимум при 303—305 mμ. Эти четыре максимума флуоресценции фенилаланина соответствуют четырем максимумам его поглощения: 263,5; 258; 252 и 247 mμ. Характерно, что в кристаллах фенилаланина также наблюдаются четыре максимума флуоресценции (рис. 2).

Исследование спектров флуоресценции порошков аминокислот затруднено влиянием реабсорбции. Тем не менее из рис. 2 видно, что флуоресценция кристаллических аминокислот отличается по спектру от флуоресценции растворов: в случае фенилаланина наблюдается длинноволновый

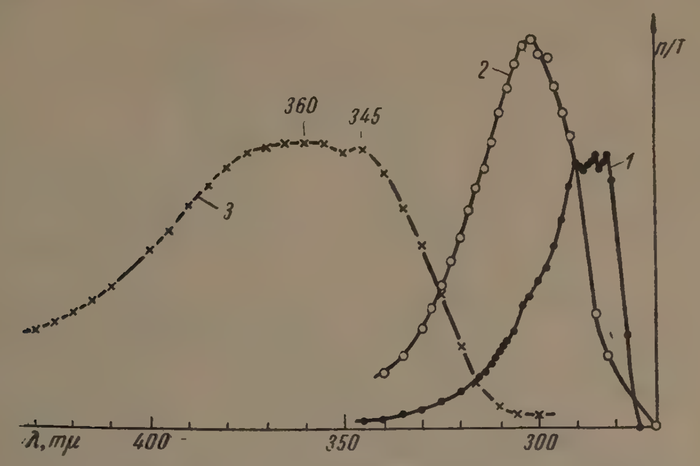


Рис. 1. Спектры флуоресценции растворов в 0,1 *M* Na_2HPO_4 (pH = 8,2): *1* — фенилаланина, *2* — тирозина, *3* — триптофана

сдвиг всех четырех максимумов флуоресценции, в случае триптофана максимум флуоресценции сильно сдвинут в кристаллах в коротковолновую область. Действительный коротковолновый сдвиг флуоресценции тиро-

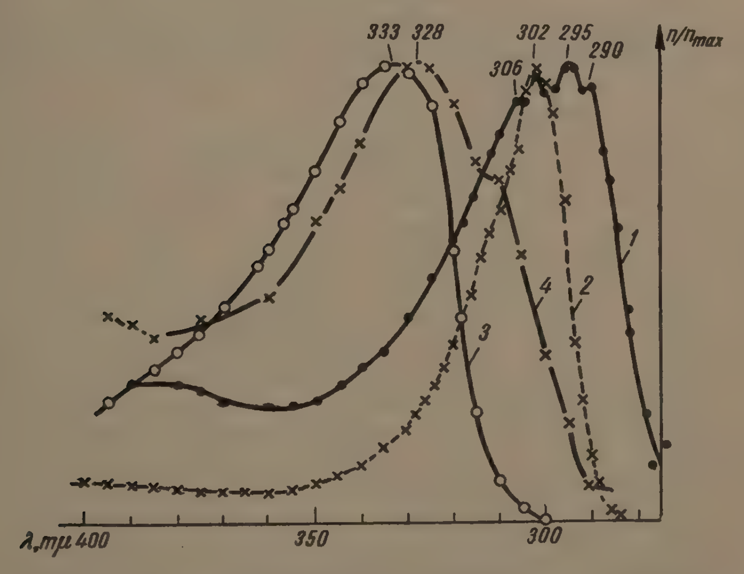


Рис. 2. Спектры флуоресценции порошков: *1* — фенилаланина, *2* — тирозина, *3* — триптофана, *4* — смешанных кристаллов *1* и *3*

зина и триптофана, очевидно, больше наблюдаемого, поскольку эффект реабсорбции был в этих опытах довольно значительным (полное поглощение возбуждающего света).

При изучении спектров возбуждения триптофановой флуоресценции в смешанных кристаллах фенилаланина и триптофана была показана воз-

можность сенсибилизированной фенилаланином флуоресценции триптофана [2]. Спектр флуоресценции такого порошка фенилаланина с небольшой примесью триптофана (триптофаном поглощалось менее 0,1 возбуждающего света) изображен на рис. 2. Нетрудно видеть, что флуоресцен-

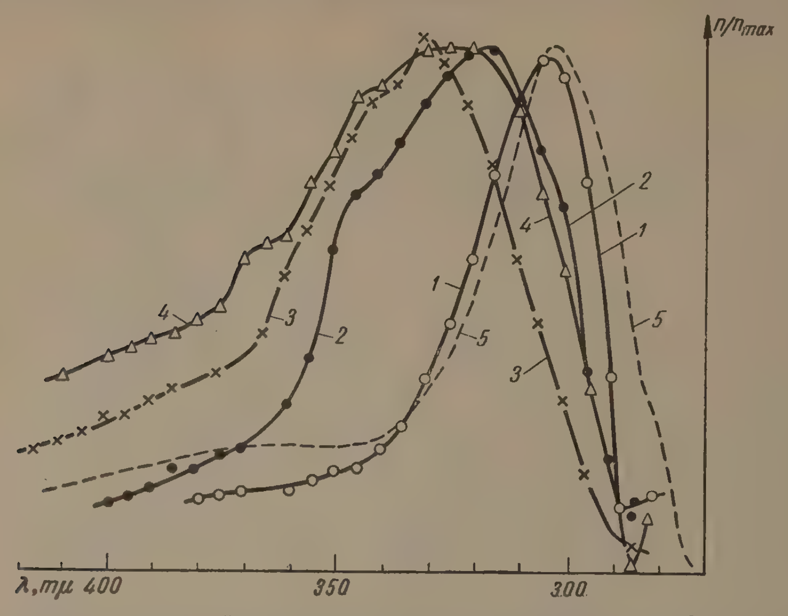


Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов: *1* — зеина, *2* — арахина, *3* — яичного альбумина, *4* — сывороточного альбумина, *5* — аминокислот сывороточного альбумина (рассчитано)

ция таких смешанных кристаллов принадлежит практически одному триптофану, что подтверждает вывод, полученный ранее путем измерения спектров возбуждения, о миграции энергии в смешанных кристаллах этих аминокислот.

Результаты измерения спектров флуоресценции четырех белков приведены на рис. 3. Ни в одном случае не наблюдается максимумов, свойственных фенилаланину; максимум 304 mμ, характерный для тирозина, отчетливо выражен лишь у зеина — белка, не содержащего триптофан. Яичный и сывороточный альбумины имеют по одному, хорошо выраженному максимуму при 329 и 325 mμ. Арахин имеет отчетливый максимум при 317 mμ и два более слабых при 300 и 345 mμ. Хотя полная интерпретация полученных данных станет возможной лишь после более подробного изучения флуоресценции многих белков, здесь нельзя не отметить некоторых особенностей наблюдаемых спектров. Прежде всего при включении тирозина в пептидную цепочку спектр его флуоресценции, по-видимому, существенно не меняется. Так, у глицил-тирозина максимум флуоресценции в растворе был найден при 304 mμ, этот же максимум наблюдается и в зеине, содержащем 29 молекул тирозина на молекулу белка и не содержащем триптофан. С другой стороны, максимумы флуоресценции арахина, яичного и сывороточного альбуминов, т. е. белков, содержащих триптофан, лежат в более длинноволновой области (317—329 mμ). Можно думать, что флуоресценция в этой области присуща триптофану в молекуле белка, где она близка по спектру к флуоресценции триптофана, включенного в кристаллическую решетку (327 mμ).

Сравнение найденных в опыте спектров флуоресценции белков с рассчитанными спектрами смесей составляющих аминокислот (рис. 3 и таблица) показывает, что флуоресценция белков определяется в основном флуоресценцией триптофана, тогда как на основании аминокислотного

Флуоресценция ароматических аминокислот в белках

Белок	Число молекул аминокислоты в молекуле белка [6]			$\frac{n_{262}}{n_{302}}$		$\frac{n_{345}}{n_{302}}$	
	фенил-аланин	тирозин	триптофан	*А*	*Б*	*А*	*Б*
Зеин	44	29	0	0,30	1,13	0,23	0,21
Арахин	42	31	3	0,28	0,10	0,50	0,95
Яичный альбумин	21	9	3	0,34	0,10	1,11	2,20
Сывороточный альбумин	33	18	1	0,32	0,18	0,25	1,53

Примечание. *А* — результаты измерений (рис. 3), *Б* — рассчитано из содержания аминокислот в белке [6].

состава белков [6] можно было предположить, что в такой флуоресценции решающую роль будет играть тирозин.

Из всех возможных объяснений этого явления самым простым нам кажется предположение о миграции энергии с фенилаланина на тирозин и триптофан и с тирозина на триптофан в молекуле белка.

Приношу глубокую благодарность А. Н. Теренину и А. А. Красновскому за руководство работой.

Цитированная литература

1. Владимиров Ю. А., Диссертация, МГУ, 1957.
2. Владимиров Ю. А., Докл. АН СССР, 116, 780 (1957).
3. Bowman R. L., Caufield P. A., Uderfriend S., Science, **122**, 32 (1955).
4. Thiele F. W. J., Weber G., Biochem. J., 65, 476 (1957).
5. Сущинский М. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 20, 304 (1950).
6. Физико-химия белковых веществ, под ред. Г. Нейрата и К. Бэйли.—ИЛ.—М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

С. В. КОНЕВ

СПЕКТРЫ ДЕЙСТВИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ БЕЛКОВ

Флуоресценция белков, лежащая в ультрафиолетовой области, была описана в 1956 г. Шором и Парди [1] (неспектрально) и Владимировым [2] и Коневым [3] (спектрально).

Нами было показано, что флуоресценция белка слагается из флуоресценций ароматических аминокислот — фенилаланина, тирозина и триптофана. Белки, не содержащие ароматических аминокислот (клупеин, стурнин), не обладают и ультрафиолетовой флуоресценцией (в пределах 250—400 mμ). В нативных белках, в состав которых входит как тирозин, так и триптофан, превышение интенсивности флуоресценции триптофана над интенсивностью флуоресценции тирозина (по максимумам при 350 и 313 mμ) более значительное, чем в гидролизатах белков, где все аминокислоты находятся в свободном состоянии. Так, отношение интенсивностей флуоресценции в максимуме триптофана и в максимуме тирозина I_{350}/I_{311} для нативного раствора γ-глобулина сыворотки крови кролика составляет 2,45, а для его гидролизата 1,33; для нативного глиадина 1,22, а для его гидролизата 1,05.

Спектральный состав света флуоресценции белков при возбуждении ее монохроматически выделенными ртутными линиями практически идентичен в широком интервале длин волн возбуждающего света.

По таблице видно, что соотношение интенсивностей флуоресценции казеина, заключенных в различные спектральные области, выделенные при помощи комбинаций светофильтров: 320—380 mμ (УФС3); 340—380 mμ (УФС4); 290—360 mμ (УФС2 + ФС6); 305—315 mμ (УФС2 + ЖС3) остается неизменным при возбуждении флуоресценции белка различными длинами волн.

Это значит, что и кванты, поглощаемые непосредственно триптофаном (280,5 mμ), и кванты, поглощаемые фенилаланином (265,6 mμ) или тирозином (275 mμ), возбуждают одни и те же центры флуоресценции белка, т. е. внутри макромолекулы происходит перераспределение энергии (миграция энергии) между фенилаланином, тирозином и триптофаном.

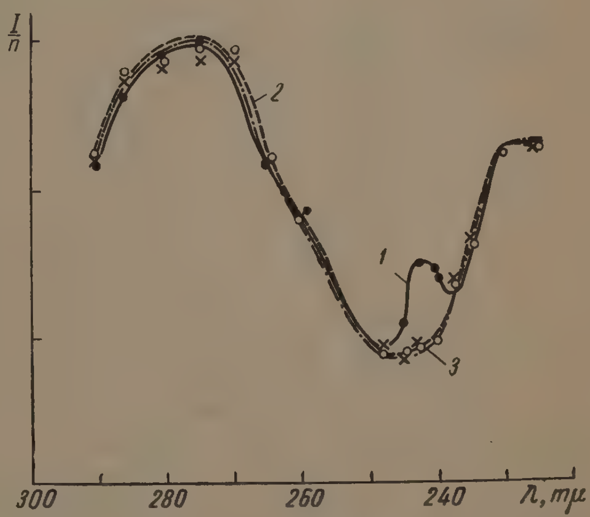
Это подтверждается также и тем фактом, что в достаточно концентрированных растворах ароматических аминокислот можно наблюдать эффекты концентрационного тушения и сенсибилизированной флуоресценции триптофана [4]. Указания на внутримолекулярное перераспределение (миграцию) энергии в молекуле белка были получены при изучении спектров действия (спектров возбуждения) флуоресценции нативных и денатурированных белков, а также их гидролизатов.

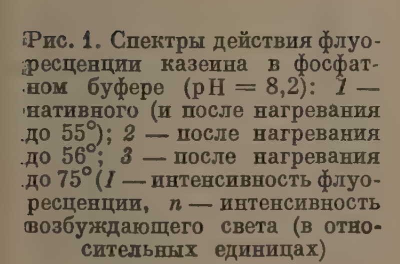
На рис. 1 приведен в качестве типичного примера спектр действия флуоресценции раствора казеина в фосфатном буфере при pH = 8,2. Наряду с максимумом при 280 mμ, который обусловлен максимумом собственного поглощения ароматических аминокислот и постепенным ослаблением интенсивности флуоресценции в пределах от 280 до 250 mμ, что также определяется уменьшением собственного поглощения ароматических аминокислот, на кривой виден еще один максимум при 243 mμ. Этому максимуму в спектре поглощения ароматических аминокислот соответствует вовсе не максимум, а минимум.

Спектральный состав флуоресценции казеина (оптическая плотность $\varepsilon_{280}=0,6$; рН = 8,2) при возбуждении флуоресценции светом различных длин волн

Длина волн возбуждающего света, mμ	Ширина щели, мм	Относительная интенсивность флуоресценции в условных единицах			
		320—380 mμ (УФС3)	340—380 mμ (УФС4)	290—360 mμ (УФС2+ФС6)	305—315 mμ (УФС2+ЖС3)
280,5	0,44	100	41,0	83,0	6,6
275,3	1,4	100	40,6	85,5	8,6
270,0	1,5	100	41,5	86,0	9,0
265,6	0,86	100	40,5	82,0	8,8
260,4	1,9	100	42,5	84,0	9,2
253,8	1,4	100	45,0	85,0	10,0
248,4	2,0	100	44,0	83,5	10,0
245,0	2,0	100	45,5	83,0	9,2
243,0	2,0	100	45,0	84,0	10,0
240,2	2,0	100	44,5	86,5	10,0
238,0	2,0	100	42,7	92,0	10,0
235,4	2,0	100	48,5	100	
230,4	2,0	100	42,5	80,0	

Максимум при 243 mμ исчезает после мягкой термической денатурации (рис. 1), а также после денатурации 6 М раствором мочевины. При изменении рН среды в щелочную сторону (до рН = 9,0) наблюдается (рис. 2) постепенное уменьшение квантового выхода флуоресценции, что объясняется ионизацией молекул ароматических аминокислот, не обладающих в ионизованной форме флуоресценцией.




Рис. 1. Спектры действия флуоресценции казеина в фосфатном буфере (рН = 8,2): *1* — нативного (и после нагревания до 55°); *2* — после нагревания до 56°; *3* — после нагревания до 75° (*I* — интенсивность флуоресценции, *n* — интенсивность возбуждающего света (в относительных единицах)

Сохраняющийся еще при рН = 9,0 максимум при 243 mμ скачкообразно исчезает, как только рН раствора достигнет 10,0.

Вторым основным признаком влияния денатурации на спектры действия флуоресценции является наблюдаемое на целом ряде белков возрастание квантового выхода флуоресценции, проявляющееся в подъеме всей кривой спектра действия вверх по оси ординат.

Возрастание квантового выхода флуоресценции на 20—40% получено на растворах γ-глобулина сыворотки крови кролика, арахина и яичного глобулина и не получено для пепсина, глиадина, зеина и казеина.

Максимум при 243 mμ не может быть обусловлен флуоресценцией какого-либо компонента белка, поглощающего в этой области и обладаю-

щего собственной флуоресценцией, так как спектральный состав флуоресценции при возбуждении ее светом с длиной волны 243 mμ не отличается от спектрального состава флуоресценции, возбуждаемой более длинноволновыми участками спектра (таблица), поглощаемого только ароматикой. Не обладают этим максимумом и гидролизаты белков или смеси ароматических аминокислот, содержащие их в эквивалентном белку весовом количестве.

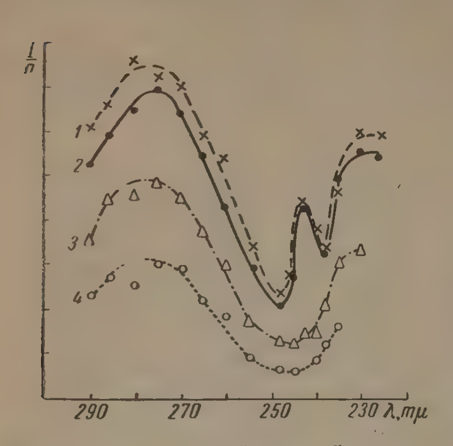


Рис. 2. Спектры действия флуоресценции казеина при различных pH: *1* — pH = 8,2; *2* — pH = 9,0; *3* — pH = 10,0; *4* — pH = 11,0. Обозначения те же, что на рис. 1

Спектры поглощения нативных и мягко денатурированных белков с учетом поправки на неселективное светорассеяние существенно не отличаются друг от друга (рис. 3), поэтому исключается возможность объяснить исчезновение максимума 243 mμ при денатурации чисто химическими изменениями белка.

Все вышесказанное, вместе с тем обстоятельством, что белки, не содержащие в своем составе ароматических остатков, не обладают и флуоресценцией при возбуждении ее 243 mμ (как и другими длинами волн), заставляет считать всю флуоресценцию, возбуждаемую светом с длиной волны 243 mμ, флуоресценцией ароматических аминокислот. Таким образом, возникает видимое противоречие: по спе-

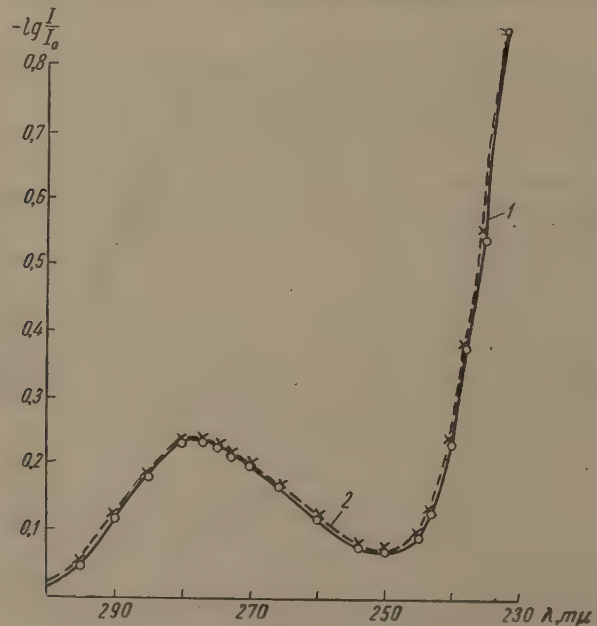


Рис. 3. Спектр поглощения казеина в фосфатном буфере (pH = 8,2): *1* — нативного; *2* — после денатурации при 62° в течение 3 мин

ктрам действия флуоресценции ароматические аминокислоты обладают максимумом поглощения при 243 mμ, а по спектрам поглощения они, наоборот, обладают в этой области минимумом. В то же время, по ряду литературных данных [4—6] и по нашим измерениям, именно в области 240—250 mμ лежит максимум поглощения пептидной связи.

В связи с этим нами выдвигается следующая схема в качестве рабочей гипотезы для объяснения полученных экспериментальных фактов.

1. Поглощение света с длиной волны 240—245 mμ пептидной связью с переходом одного из спектров атомной группировки —CO—NH— на возбужденный сингулетный уровень.

2. Переход с сингулетного уровня — CO—NH — на триплетный уровень (зону проводимости) белка.

3. Передача возбужденного электрона из зоны проводимости на ароматические аминокислоты и высвечивание кванта света этих хромофорных групп.

Возрастание квантового выхода при денатурации объясняется ослаблением внутримолекулярного концентрационного тушения ароматических аминокислот, наступающего при возрастании расстояний между ароматическими аминокислотами в момент разрыхления белковой макромолекулы при денатурации. Отсутствие возрастания квантового выхода при денатурации глиадина, зеина и казеина говорит об отсутствии существенных изменений расстояний между ароматическими аминокислотами.

Таким образом, можно предполагать, что в белках возможны механизмы как резонансной миграции энергии (между ароматическими аминокислотами), так и электронной миграции энергии типа активированной полупроводимости (от пептидных связей к ароматическим аминокислотам).

Цитированная литература

1. Shore V., Pardee A., Arch. biochem. a. biophys., 60, 100 (1956).
2. Владимиров Ю., Конев С., Биофизика, 2, 1 (1957).
3. Конев С., Докл. АН СССР, 16, 4 (1957).
4. Kratky O., Schauenstein E., Z. Naturforsch., 5, 281 (1950).
5. Kratky O., Schauenstein E., Treiber E., Monatsh. Chem., 78, 174 (1947).
6. Beaveu G., Holiday E., Jope E., General discuss. of Faraday Soc., 406 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Т. Н. ГОДНЕВ и Н. К. АКУЛОВИЧ

О РАСПОЛОЖЕНИИ МОЛЕКУЛ ХЛОРОФИЛЛА В ГРАНУЛАХ ХЛОРОПЛАСТА

В ряде наших работ [1] мы указывали на вероятную структуру пигментного слоя гранул. За последние годы появились работы, указывающие на необходимость значительных изменений в сложившихся представлениях.

Исходя из наблюдений поляризации флуоресценции, Аронов [2] и некоторые другие считают даже вероятным отсутствие ориентации молекул хлорофилла в пигментных слоях гранул.

В то же время электронограммы Пернера [3] говорят за то, что отсутствует сплошная мономолекулярная пленка на белковых дисках гранул.

Нам представляется, что значительный свет на вопрос о том, связаны ли молекулы хлорофилла, белка и липоида в более или менее прочный комплекс, может пролить изучение спектров живых листьев при их постепенном нагревании.

Если молекулы хлорофилла ассоциированы с белками, то при температурах, при которых трудно ожидать каких-либо нарушений в строении белка, не должно быть также изменений и в спектре живого листа. Когда же повышение температуры достигнет области денатурации белка, становятся вероятными и спектральные изменения, так как можно предполагать нарушение связи белка и хлорофилла и его растворения в липоидах. Иная картина должна наблюдаться, если допустить свободное движение молекул хлорофилла. В этом случае спектральные изменения при нагревании в пределах, лежащих от 20 до 80°, должны или вовсе отсутствовать, или наблюдаться только в небольшой степени. В качестве объектов исследования были взяты листья кукурузы, освещенные в течение двух часов, одного дня, четырех дней и восьми дней, листья растений лука, произраставшие в зимних комнатных условиях в течение двух месяцев.

Листья инфильтрировались водой, укладывались между оптическими стеклами и зажимались оправой кювет. Для компенсации взяты этиолированные листья того же растения, которые аналогично заделывались в другую кювету. Измерение производилось на спектрофотометре СФ-4 в области главного красного максимума (от 650 до 690 mμ). После того как было определено положение максимума при комнатной температуре, производилось постепенное нагревание листьев с интервалами в 3—4° от 45 до 80°, чередующееся с измерением на спектрофотометре. Листья нагревались вместе со стеклами и оправой, чтобы не укладывать их заново. Нагревание производилось в тепловой камере ультратермостата в течение 15 мин, после чего охлажденные листья спектрофотометрировались. Во избежание высыхания препарат нагревался завернутым во влажную фильтровальную бумагу. Результаты опытов приводятся в таблице.

Как видно, нагревание приводит к постепенному смещению максимума в сторону более коротких длин волн. Величина смещения у разных объектов несколько различна и равна в среднем 4—6 mμ. Листья, произраставшие на свету большее количество времени, несколько более устойчивы к нагреванию. Так, у кукурузы, освещавшейся 2 часа, смещение начинается при 47°; у освещавшейся же 8 дней — при 53°, а у лука — при 56°.

Положение главного красного максимума в спектре листьев при различном времени освещения и различных температурах

Кукуруза								Лук, произраставший на свету	
2 часа		1 день		4 дн.		8 дн.			
λ_{max}, mμ	t, °C	λ_{max}, mμ	t, °C	λ_{max}, mμ	t, °C	λ_{max}, mμ	t, °C	λ_{max}, mμ	t, °C
671	18	675	18	678	18	678	18	676	18
671	45	675	45	678	45				
669	47	674	50	677	47	678	50	676	47
670	50	673,5	53	677	50	675	55	676	50
669	52	671	56	676	53	675	58	676	53
669	55	670	59	675	56	673	61	675	56
669	58	671	62	675	59	673	64	675	59
669	61	669	65	674	62	673	67	674	62
667	64	670	68	675	65	673	70	674	66
667	68	670	71	675	68	672	73	672	69
		670	74	674	71	672	76	671	72
		670	77	674	74			671	75
		668	80	674	77			672	78
				674	80			672	81

Такой результат является, как нам кажется, добавочным подтверждением тесной ассоциации молекул хлорофилла с белками в сложный комплекс. Во всех случаях начало спектральных изменений лежит в области денатурации белка. Это совершенно понятно с точки зрения такого допущения, потому что связи, какова бы ни была их природа, в процессе денатурации белка должны разрываться. В то же время с точки зрения свободной миграции молекул хлорофилла в липоидной среде эти факты представляются трудно объяснимыми.

То обстоятельство, что вполне позеленевшие хлоропласты показывают смещение красного максимума при более высокой температуре, можно объяснить тем, что в начальной стадии образования хлорофилла молекулы его связаны только с белком — мономеры (Красновский [4]), в то время как в полностью позеленевших хлоропластах дополнительно к этим связям возникают связи молекул друг с другом. Как же, однако, объяснить полученные Пернером [3] электронограммы с представлением о мономолекулярном расположении хлорофилла на гранулярных дисках, вытекающее из расчетов Волькена и Шверца [5] и опытов Рабиновича и Гольта [6]? Такое согласование почти невозможно при допущении плоской поверхности гранулярных белковых пластинок.

Нам представляется вероятным, что поверхность этих дисков может иметь иное строение. На ней могут быть неровности: с одной стороны выпуклости — миниатюрные холмики, а с другой стороны — вогнутости, своего рода впадины. Если допустить, что именно на этих вогнутостях и выпуклостях и располагается мономолекулярный хлорофилл, то вполне возможно, что, несмотря на то, что он не покрывает всей поверхности, а только отдельные участки, занятая им поверхность приблизительно соответствует вычисленной Волькеном и Шверцом [5], так как существование незанятой площади приблизительно компенсируется ее увеличением за счет указанных выше неровностей. Предлагаемая нами гипотеза может быть иллюстрирована схемой, представленной на рисунке.

Труднее объяснить факт сильной деполяризации, наблюдаемой Арнольдом и Миком [7] в живых клетках хлореллы и целых хлоропластах. Однако отчасти эта деполяризация делается более вероятной при расположении молекул на изогнутой поверхности, что делает их ориентацию в пространстве не одинаковой, как на плоскости, а различной. В то же время можно думать, что связь молекул с белком не ориентирует их единообразно и прочно в пространстве, а допускает колебательные движения, усиливающие процесс деполяризации.

Найденная Пернером [3] локализация хлорофилла и указанное предположение могут представить интерес и еще в одном отношении. Эмерсон и Арнольд [8], опираясь на соотношение количества молекул восстановленной CO_2 при фотосинтезе в мигающем свете, впервые выдвинули идею о «фотосинтетической единице», т. е. минимальном количестве молекул хлорофилла, участвующем в восстановлении одной молекулы CO_2. Это количество было определено авторами равным 2500. Позднее Тамийя определил его равным 1900, а Гаффрон и Воль — 2000. Исходя из определения поперечного сечения поглощающей поверхности, необходимой для фотосинтеза, Кон нашел близкую к этому цифру (цитировано по Рабиновичу [6]).

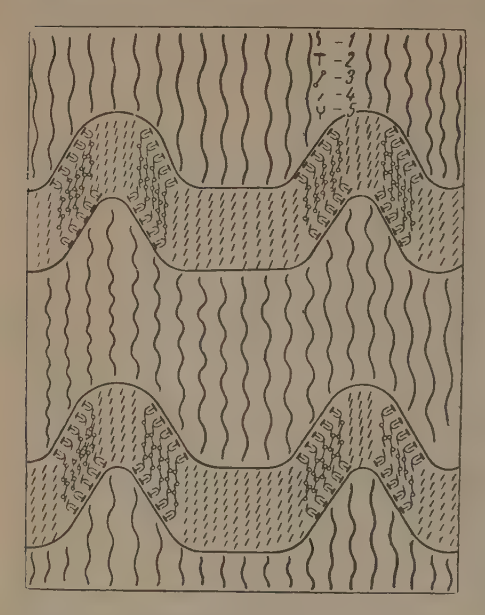


Схема распределения молекул хлорофилла в пигментном слое гранул хлоропластов: *1* — белок, *2* — хлорофилл, *3* — каротиноиды, *4* — линоиды, *5* — лецитин

Вейс почти сразу после установления гранулярной структуры хлоропластов высказался в том смысле, что «фотосинтетическая единица» морфологически осуществляется гранулой. Однако число молекул в одной грануле достигает 10^7—10^8, что далеко отклоняется от числа, указанного выше и имеющего порядок 10^3.

Так же мало вероятно, что и отдельный диск гранулы, содержащий около миллиона молекул, мог бы рассматриваться аналогичным образом. Напротив, скопление хлорофилла в пятнах Пернера содержит приблизительно именно такое число молекул, которое вычислено для фотосинтетической единицы. Оно имеет диаметр 195 Å. Это значит, что на этом диаметре может уложиться 19 молекул. Так как центральная часть этого пятна не содержит хлорофилла, то число это меньше. Другими словами, при плоскостном расположении в пределах пернеровского островка это число молекул в нем будет 200—300. Если же допустить, что островок имеет форму горки или глубокой впадины, оно может быть увеличено в несколько раз, что находилось бы в полном соответствии с предположением, что фотосинтетическая единица находит морфологическую интерпретацию в найденных Пернером элементарных частях гранулярных дисков, форму которой мы пытались изобразить на схеме. Белое пятно в центре, возможно, является местом, где происходит процесс восстановления молекул углекислоты, куда передается световая энергия, воспринимаемая хлорофиллом.

Цитированная литература

1. Годнев Т. Н., Ефремова Р. В., Кравцов Л. А., Докл. АН СССР, **113**, *3*, 352 (1957); Тр. Ин-та физики и математики АН БССР, **2**, 85 (1957); Годнев Т. Н., Судник Н. С., Физиол. растений, **3**, 646 (1956).
2. Aronoff S., Bot. Rev., **23**, 2 (1957).
3. Perner E. S., Z. f. Naturforsch, **11в**, 567 (1956).
4. Красновский А. А., Кособуцкая Л. М., Докл. АН СССР, **91**, 343 (1953).
5. Wolken J. J., Schwertz F. A., J. Gen. Fhysiol., **37**, 111 (1953).
6. Rabinowitch E. J., Photosynthesis, v 2, part 2, p. 1730; 1723, 1295, 1715, 1281—1282.—Jntercience Publischers New York 1956.
7. Arnold W., Meek E. S., Arch. Biochem. and Biophys., **60**, 82 (1956).
8. Emerson R., Arnold W., J. Gen. Physiol, **16**, 191 (1932).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. Ю. БОРИСОВ и Л. А. ТУМЕРМАН

НОВЫЙ ТИП ФЛУОРОМЕТРА

1. Фазовые методы измерения малых промежутков времени порядка 10^{-8}—10^{-9} сек, разрабатывавшиеся преимущественно в связи с задачей измерения длительности возбужденного состояния атомов и молекул и получившие поэтому название флуорометрических, в последнее время получили ряд новых научных и технических применений. Наиболее важные технические применения этих методов связаны с развитием оптической дальномерии. Точное измерение времени, затрачиваемого светом на прохождение определенного пути, дает возможность либо очень точно определять скорость света, если известна длина пути, либо длину этого пути, если точно известна скорость света. Именно таким образом были произведены Бергстрандом [1] наиболее точные для настоящего времени определения скорости света. Прибор Бергстранда, получивший название оптического геодиметра, и ряд аналогичных конструкций, разрабатываемых у нас, в настоящее время уже широко внедряются в практику геодезических измерений. В работе Бонч-Бруевича [2] этот же метод измерения скорости света дал возможность экспериментально проверить один из основных постулатов теории относительности — постулат о независимости скорости света от движения источника. С другой стороны, эти же методы применялись и могут быть применены для измерения времени релаксации самых разнообразных быстрых релаксационных процессов (эффектов Керра, Фарадея и др.). Поэтому, несмотря на высокую степень совершенства, достигнутую в современных флуорометрах, работа по дальнейшему развитию и усовершенствованию этих методов представляется нам имеющей важное научное и прикладное значение.

2. Общая идея всех флуорометрических методов такова. Пусть $\Phi(t)$ есть элементарный закон затухания флуоресценции. Это означает, что если в момент $t=0$ было возбуждено n_0 молекул, то число молекул этой группы, находящихся еще в возбужденном состоянии к моменту t, есть $n_0\Phi(t)$. Для мономолекулярных процессов высвечивания интенсивность флуоресценции F в каждый момент пропорциональна числу возбужденных молекул и, следовательно, $F(t)=F_0\Phi(t)$.

Нетрудно показать [3], что если мы будем возбуждать флуоресценцию синусоидально модулированным светом, т. е. светом, интенсивность которого периодически изменяется по закону

$$I(t)=I_0(1+m\cos\omega t) \tag{1}$$

(m — коэффициент модуляции света), то интенсивность света флуоресценции также будет периодически изменяться с той же частотой по закону

$$F(t)=F_0[1+\alpha m\cos(\omega t-\varphi)]. \tag{2}$$

Величины α и φ в последней формуле связаны с элементарным законом затухания и частотой модуляции соотношениями

$$\alpha=\sqrt{A^2+B^2},\quad \operatorname{tg}\varphi=\frac{A}{B}, \tag{3}$$

где

$$A = \int_0^\infty \sin(\omega\theta)\,\Phi(\theta)\,d\theta; \quad B = \int_0^\infty \cos(\omega\theta)\,\Phi(\theta)\,d\theta\,. \qquad (4)$$

В частности, при простом экспоненциальном законе затухания $\Phi(t) = e^{-t/\tau}$ эти формулы принимают вид

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1+\omega^2\tau^2}}, \qquad \operatorname{tg}\varphi = \omega\tau. \qquad (5)$$

Из приведенных формул видно, что при экспоненциальном законе затухания измерение сдвига фазы между возбуждающим светом и светом флуоресценции дает возможность определить константу этого закона τ, которая равна средней длительности жизни возбужденных молекул. В общем случае, конечно, невозможно из этого измерения точно восстановить закон затухания, но, как показали Кузнецова, Свешников и Широков [4], величина τ, определенная по формуле (5), мало отличается от средней длительности свечения.

Из формулы (5) видно также, что произведение $\omega\tau$ должно не слишком сильно отличаться от единицы, и, стало быть, для измерения значений τ порядка 10^{-9} сек частота модуляции ν должна быть порядка десятков MHz.

Таким образом, всякая флуорометрическая установка должна включать в себя: а) устройство для осуществления высокочастотной модуляции возбуждающего флуоресценцию света и б) устройство для измерения сдвига фазы между возбуждающим светом и светом флуоресценции.

В старых конструкциях флуорометров (Гавиола [5], Душинский [6], Шимановский [7]) высокочастотная модуляция света осуществлялась при помощи ячеек Керра. В 1934 г. Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам и Н. Д. Папалекси указали на возможность построения нового светового модулятора, основанного на эффекте дифракции световой волны на системе стоячих ультразвуковых волн. Эта идея была реализована почти одновременно и независимо друг от друга в флуорометре Тумермана и Шимановского [8] и в флуорометре Меркса [9]. Новый ультразвуковой модулятор оказался в ряде отношений более удобным, чем ячейка Керра, и применяется почти во всех флуорометрических установках, построенных за последние два десятилетия как у нас, так и за рубежом, хотя нужно отметить, что в весьма совершенном оптическом геодиметре Бергстранда, принципиально не отличающемся от флуорометров, сохранена в качестве модулятора ячейка Керра. Существенным недостатком ультразвуковых модуляторов является относительно небольшая интенсивность даваемого ими промодулированного лучистого потока. При современном развитии флуорометрии, когда часто приходится измерять длительность весьма слабой флуоресценции, этот недостаток сказывается уже довольно чувствительно, и проблема построения новых, более светосильных модуляторов становится весьма актуальной.

В этой связи представляет несомненный интерес предложенный Биллингсом [10] в 1950 г. электрооптический модулятор, основанный на возникновении двойного лучепреломления в пластинке, вырезанной из кристалла аммоний- или калийдигидрофосфата перпендикулярно оптической оси, при наложении на эту пластинку электрического поля в направлении оси.

Что касается устройств для измерения сдвига фазы между двумя лучистыми потоками, то устройства эти могут быть весьма разнообразны как по своим принципиальным основам, так и по техническому оформлению. Обзор этих методов дан в работах [11] и [12]. Укажем лишь, что в современных конструкциях флуорометров чаще всего применяется схема

так называемого «фазового» флуорометра, предложенная одним из нас в 1941 г. [3]. Принципиальная схема «фазового» флуорометра показана на рис. 1. Если не считать первой модели такого флуорометра, построенной Брандтом и Тумерманом в 1941 г. и погибшей во время войны, то впервые удалось реализовать этот замысел и построить фазовый флуорометр Галанину [13]. Позже эта схема была очень тщательно исследована и значительно развита в работах Бонч-Бруевича и его сотрудников [14]. Весьма важным усовершенствованием, введенным Бонч-Бруевичем, явилась замена в качестве индикатора нулевого сдвига фазы осциллографической трубки фазовым детектором с инерционным измерительным прибором, что эквивалентно очень значительному сужению полосы пропускания усилительного устройства. Существенное значение имело и введение в усилительные каналы градуированных фазовращателей и каскадов автоматической регулировки усиления.

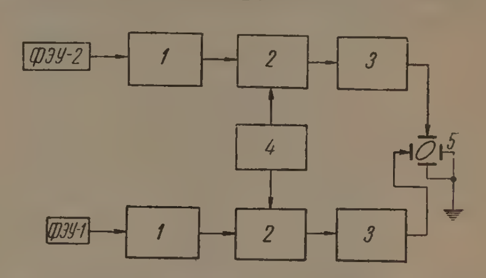


Рис. 1. Принципиальная схема фазового флуорометра: *1* — каскады высокой частоты, *2* — смесители, *3* — каскады промежуточной частоты, *4* — гетеродин, *5* — электронный осциллограф

3. Приступая к работе по дальнейшему развитию и усовершенствованию схемы фазового флуорометра, мы ставили перед собой следующие задачи: а) повышение чувствительности установки, т. е. обеспечение надежной работы ее на предельно слабых световых потоках; б) повышение стабильности и надежности работы установки, устранение паразитных помех и наводок; в) обеспечение возможности легкого перехода от одной частоты модуляции к другой, что особенно важно для проверки экспоненциальности закона затухания флуоресценции.

Указанные требования диктовали необходимость перевода всего измерительного устройства на очень низкую частоту, а это, в свою очередь, заставило нас отказаться от самостоятельного гетеродина, заменив его электромеханическим преобразователем частоты, и заменить обычное смешение частот на радиолампах новым способом смешения частот на ФЭУ.

Принципиальная схема построенного нами флуорометра показана на рис. 2. Модулированный свет источника *Л*, выходящий из щели *Щ* обычного ультразвукового модулятора *М*, делится стеклянной пластинкой на две части. Отраженный пластинкой свет попадает на катод фотоумножителя ФЭУ-1, а прошедший свет возбуждает флуоресценцию исследуемого вещества *ФЛ*, воспринимаемую другим фотоумножителем — ФЭУ-2.

Напряжение с циклической частотой ω от генератора, питающего модулирующее устройство, подается в оптико-механический преобразователь частоты по Шмиллену [15], где оно складывается с частотой вращения катушки f, синхронизованной с сетью и весьма стабильной. Полученная суммарная частота $\nu + f$ удваивается и подается на вход усилителя-ограничителя, на выходе которого мы получаем постоянное по амплитуде напряжение частоты $2\nu + 2f$. В нашем приборе $2f = 38$ Hz. Это напряжение подается на один из динодов обоих фотоумножителей, воспринимающих соответственно возбуждающий свет и свет флуоресценции.

Чтобы понять, что при этом происходит, рассмотрим статические характеристики такой схемы, т. е. зависимость выходного тока ФЭУ от напряжения на соответствующем диноде. На рис. 3 приведены четыре такие статические характеристики, полученные для ФЭУ-19М при различных значениях общего напряжения питания ФЭУ. Как видно из этого рисунка, полученные кривые сходны с ламповыми характеристиками и имеют излом в нижней части.

Очевидно, что если на катод ФЭУ воздействует свет, модулированный с частотой 2ω, а на динод мы подаем полученное от электромеханического преобразователя напряжение частоты $2\omega + 2\Omega$, то при надлежащем выборе амплитуды этого напряжения и постоянного начального напряжения на этом диноде фотоумножитель будет работать как эффективный смеситель частот, и на выходе его мы получим переменный ток низкой частоты

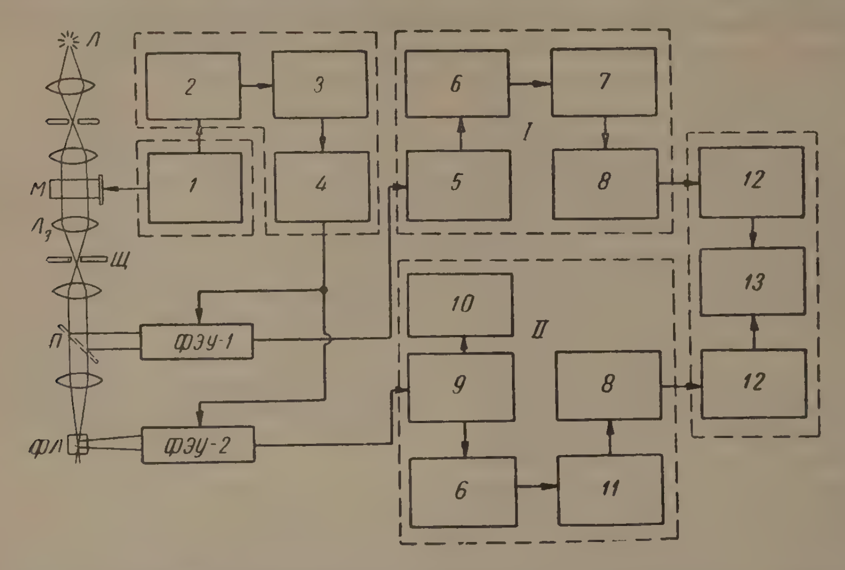


Рис. 2. Блок-схема описываемого типа фазового флуорометра: *1* — генератор частоты ω, *2* — электромеханический смеситель частоты $\omega \to \omega + \Omega$, *3* — удвоитель частоты $\omega + \Omega \to 2\omega + 2\Omega$, *4* — ограничитель амплитуды, *5* — градуированный фазовращатель $6 \times 6°$, *6* — неградуированный фазовращатель 0—150°, *7* — градуированный фазовращатель $6 \times 1°$, *8* — резонансный усилитель 3 каскада, *9* — градуированный фазовращатель 0—36°, *10* — милливольтметр, *11* — плавный фазовращатель 0—2°, *12* — усилитель, *13* — осциллографическая трубка; *I* и *II* — первый и второй каналы

$2f = 38$ Hz. При этом разность фаз между двумя фототоками этой низкой частоты, получаемыми от ФЭУ-1 и ФЭУ-2, будет, очевидно, равна разности фаз между световыми потоками, действующими на катоды этих фотоумножителей.

Токи частоты 38 Hz от обоих умножителей подаются на входы двух симметрично построенных усилителей с двойными Т-образными мостами, настроенными на эту частоту. Полоса пропускания этих усилителей составляет ~ 3 Hz. В обоих каналах усиления имеются точно градуированные фазовращатели, позволяющие приводить разность фаз выходных напряжений к нулю, что контролируется по фигуре Лиссажу на экране осциллографической трубки. Схема измерений обычная: сначала воздействуют возбуждающим светом на катоды обоих ФЭУ и приводят разность фаз к нулю, затем перед ФЭУ-2 заменяют рассеиватель флуоресцирующим веществом и при помощи градуированных фазовращателей снова приводят разность фаз к нулю. Отсчеты по шкалам фазовращателей непосредственно дают искомый сдвиг фаз, из которого по формуле (5) вычисляется соответствующее значение τ.

Снижение частоты с 100 kHz в обычных схемах до 38 Hz и соответственное сужение полосы пропускания с 10 kHz до 3 Hz значительно увеличивает чувствительность этой схемы по сравнению с прежними. Правда, в силу того, что приемник усиливает шумы по зеркальному каналу и каналу с частотой, равной промежуточной, чувствительность его снижается в $\sim\sqrt{3}$ раз. Кроме того, невозможность осуществления на такой низкой ча-

стоте достаточно быстро действующей системы автоматического регулирования усиления затрудняет применение фазового детектора в качестве индикатора нуля фазового сдвига. Тем не менее, по сравнению с приемником прежней системы с синхронизирующим детектором, мы получили в этой конструкции выигрыш чувствительности в несколько раз. Вместе с тем отсутствие в усилительной схеме каскадов высокой частоты полностью избавляет от

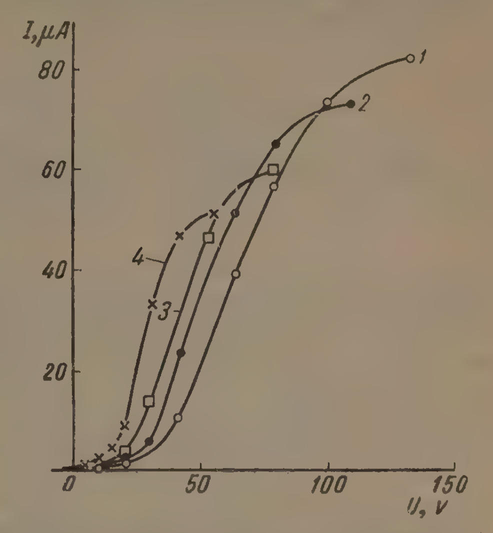


Рис. 3. Зависимость тока ФЭУ от напряжения на 5-м диноде при постоянном общем напряжении питания и постоянном световом потоке (статические характеристики). U (v) — напряжение на 5-м диноде относительно 4-го; I (μA) — ток через ФЭУ; U_a (v) — напряжение питания ФЭУ. $1 — U_a = 1600$, $2 — U_a = 1300$, $3 — U_a = 1000$, $4 — U_a = 700$ (характеристики сняты для ФЭУ-19М)

наводок на приемник от второй гармоники генератора и чрезвычайно облегчает переход на другую частоту модуляции.

Дальнейшими преимуществами этой схемы являются, с одной стороны, возможность в широких пределах регулировать входное сопротивление усилителей, доводя его до 10 MΩ, что позволяет работать с небольшими усилениями и проводить измерения при токе ФЭУ до 10^{-10} A, а с другой стороны,— высокая стабильность промежуточной частоты и прецизионность работы фазовращателей на этих частотах.

Отмеченная выше трудность применения в этой схеме фазового детектора позволяет думать, что, вероятно, все же оптимальным вариантом явилось бы повышение промежуточной частоты до нескольких kHz с отказом от электромеханического преобразования частот и с заменой его работой двух независимых стабилизованных кварцами генераторов. Однако такое изменение нашей схемы требует замены ультразвукового модулятора ячейкой Керра или новым электро-оптическим кристаллическим модулятором.

Цитированная литература

1. Bergstrand E., Arch. Phys., 2, 2 (1950).
2. Бонч-Бруевич А. М., Докл. АН СССР, **109**, 481 (1956); Оптика и спектроскопия, **1**, 113 (1956); **2**, 141 (1957).
3. Тумерман Л. А., Ж. экспер. и теор. физ., **11**, 515 (1941).
4. Кузнецова Л. А., Свешников Б. Я., Широков В. Н., Оптика и спектроскопия, 2 578 (1957).
5. Gaviola E., Ann. Phys., **81**, 681 (1926)., Z. Phys., **42**, 853 (1927).
6. Dushinski F., Z. Phys., **81**, 723 (1933).
7. Szimanowski W., Z. Phys., **95**, 440, 450 (1935).
8. Тумерман Л. А., Шимановский В. В., Докл. АН СССР, **15**, 325 (1937).
9. Maerks O., Phys. Z., **37**, 562 (1936); Z. Phys., **103**, 598, 685 (1938).
10. Billings, J. Opt. Soc. Amer., **39**, 797 (1949).
11. Тумерман Л. А., Успехи физ. наук, **23**, 218 (1947).
12. Бонч-Бруевич А. М., Успехи физ. наук, **63**, 85 (1956).
13. Галанин М. Д., Докл. АН СССР, **73**, 925 (1950).
14. Бонч-Бруевич А. М. Изв. АН СССР, Сер. физ., **20**, 591 (1956).
15. Schmillen A., Z. Phys., **135**, 294 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

И. М. РОЗМАН, Е. А. АНДРЕЕЩЕВ и С. Ф. КИЛИН

О МЕХАНИЗМЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Энергетический выход люминесценции органических веществ в конденсированной фазе зависит от скорости возбуждающих заряженных частиц. С уменьшением удельной потери энергии частицы выход возрастает, достигая своей максимальной величины при линейных потерях энергии около 4 MeV см$^{-1}$ [1]. Однако максимальная величина энергетического выхода сцинтилляций во много раз меньше квантового выхода флуоресценции. Например, для монокристаллического антрацена квантовый выход флуоресценции $\gamma_{f} = 0{,}94$ [2], а энергетический выход сцинтилляций для электронов высокой энергии $B_S = 0{,}062$ [3] или 0,10 [4], т. е. на возбуждение «флуоресцентного состояния» одной молекулы расходуется $\varepsilon = 44$—28 эв. Такое же соотношение γ_f и B_S имеет место и для других органических монокристаллов [5, 6].

Имеющиеся экспериментальные данные о взаимодействии ионизующих частиц с веществом позволяют оценить средний расход энергии на активацию (ионизация или возбуждение) одной молекулы. В самом деле, удельная потеря энергии

$$-\frac{dE}{dx} = n_i W,$$

где n_i — удельное число ионизации и W — средняя энергия, затрачиваемая частицей на образование одной пары ионов. С другой стороны,

$$-\frac{dE}{dx} = n_i (I + \overline{w}) + n_e \overline{I}_e,$$

где I — потенциал ионизации молекул*, $\overline{w}$ — средняя кинетическая энергия невозбуждающих вторичных электронов, n_e — удельное число возбужденных молекул, $\overline{I}_e$ — средний потенциал возбуждения молекулы. Исключая из этих уравнений dE/dx, получим

$$\frac{n_e}{n_i} = \frac{W - I - \overline{w}}{\overline{I}_e}.$$

Для интересующих нас органических веществ можно принять (в эв): $W \approx 28$, $I \approx 9$, $\overline{I}_e \approx 6$ и $\overline{w} \approx 2$. Тогда $n_e/n_i \approx 3$**. Следовательно, средний расход энергии на одну активацию составляет $\varepsilon_0 \approx 7$—8 эв, что примерно в 5 раз меньше расхода энергии на возбуждение «флуоресцентного состояния» молекулы.

Таким образом, при возбуждении электронами высокой энергии в органических кристаллах теряется дополнительно к фотовозбуждению около 80% от общего числа активаций. О природе этих потерь высказано

* Строго говоря, под I следует понимать потенциал ионизации плюс средняя энергия возбуждения иона.

** Эти результаты верные для газов. Их приложение к веществу в конденсированной фазе не приводит к противоречиям с экспериментом.

несколько гипотез. В работе [7] предполагается, что к люминесценции может привести только непосредственное возбуждение системы π-электронов молекулы (антрацена), т. е. большая часть энергии ионизующей частицы поглощается «не активно». В работе [8, 9] предполагается, что к люминесценции в конечном счете приводит только рекомбинация положительных ионов с электронами, т. е. на возбуждение «флуоресцентного» состояния молекулы затрачивается в среднем около 30 эв энергии ионизующей частицы*. В работе [12] сделано предположение, что в процессе сцинтилляций существенную роль играет взаимодействие возбужденных молекул друг с другом. Авторы [13, 14] и [15, 16] считают, что бимолекулярные процессы тушения приводят к низкому энергетическому выходу сцинтилляций в органических веществах.

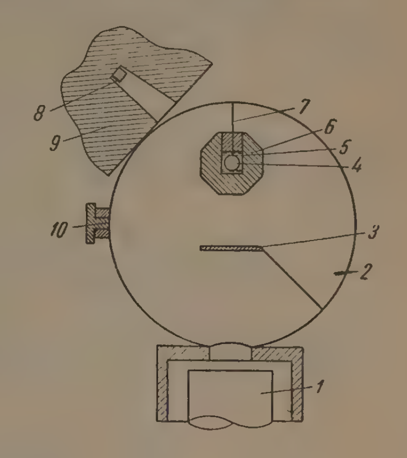


Рис. 1. Устройство для измерения выхода люминесценции. *1* — ФЭУ-С, *2* — фотометрический шар, покрытый MgO, *3* — экран, покрытый MgO, *4* — пластмассовый сцинтиллятор, *5* — глицерин, *6* — плексигласовый контейнер, *7* — стальная игла, *8* — препарат Co^{60}, *9* — свинцовый экран, *10* — отверстие для света

На основании имеющихся экспериментальных данных нельзя сделать определенного заключения о правильности какой-либо из этих гипотез. Некоторые результаты исследования кинетики сцинтилляций противоречивы. В связи с этим нами было предпринято разностороннее изучение люминесценции одного из классов органических сцинтилляторов — пластмассовых сцинтилляторов. Полученные результаты не противоречат предположению о наличии бимолекулярных процессов тушения.

Энергетический выход люминесценции пластмассовых сцинтилляторов

Энергетический выход B определялся для пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола [17] с добавкой 0,015 $гг^{-1}$ 1,1,4,4,-тетрафенил-1,3-бутадиена (4ФБ) при возбуждении γ-лучами Co^{60}. Мощность дозы γ-излучения D подсчитывалась по известным методам [18]. Интенсивность свечения $Ф$ измерялась в абсолютных единицах при помощи градуированной установки, состоявшей из фотометрического шара, фотоэлектронного умножителя и зеркального гальванометра. Для снижения реабсорбции сцинтилляторы помещались в плексигласовый контейнер (на глицерине), на наружной поверхности которого не могло происходить полного внутреннего отражения фотонов, испущенных образцом (рис. 1). «Пленение» флуоресценции за счет полного внутреннего отражения на поверхности образец — глицерин (относительный показатель преломления 1,13), с учетом вторичной флуоресценции 4ФБ, составляло около 2%, что значительно меньше погрешности измерений. Разумеется, отсутствие «пленения» флуоресценции не означает отсутствия самопоглощения. Результаты измерений (табл. 1) показывают, что с уменьшением размеров сцинтиллятора выход несколько возрастает (в хорошем согласии с расчетом)**.

* Это предположение связано с теорией «первичных фотонов», несостоятельность которой, в частности по отношению к пластмассовым сцинтилляторам, показана в [10, 11].

** Подробное описание методики экспериментов см. в [19].

При экстраполяции к нулевой массе образцов для энергетического выхода люминесценции ПС с $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ гг$^{-1}$ 4ФБ получается величина $B = 0{,}038$. Учитывая возможные ошибки определения абсолютной чувствительности установки и мощности дозы γ-излучения, мы оцениваем вероятную ошибку полученной величины, как $\pm$ 20%.

Удельная величина сцинтилляций (число фотонов на единицу поглощенной энергии) в рассматриваемом сцинтилляторе

$$s = \frac{B}{\overline{h\nu}} = 14 \text{ фотонов keV}^{-1}$$

($\overline{h\nu} = 2{,}66$ eV — средняя энергия фотонов в спектре испускания 4ФБ). Однако под воздействием ионизующего излучения в пластмассовом сцинтилляторе происходит активация главным образом молекул полистирола. Поэтому энергетический выход и величина сцинтилляций зависят от эффективности переноса энергии возбуждения от полистирола к люминесцирующей добавке. Чтобы исключить неизвестный фактор, мы сравнили интенсивности свечения пластмассового сцинтиллятора с 4ФБ($1{,}5 \cdot 10^{-2-1}$гг$^{-1}$ и чистого полистирола при возбуждении β-частицами (Ce^{144} — Pr^{144}). После введения поправок на самопоглощение света флуоресценции оказалось, что удельная величина сцинтилляций в полистироле почти в 4 раза меньше, чем в пластмассовом сцинтилляторе с 4ФБ, или $S_1 \approx 4$ фотона keV^{-1}, т. е. в полистироле затрачивается 250 eV на один фотон. Квантовый выход флуоресценции полистирола при возбуждении $\lambda = 254$ mμ $\eta_1 = 0{,}09$ [10]. С увеличением λ, т. е. с уменьшением коэффициента поглощения, η_1 растет, достигая величины 0,16 для $\lambda = 302$ mμ. Принимая это значение η_1, получаем, что на возбуждение молекулы полистирола в «флуоресцентное» состояние затрачивается около 40 eV поглощенной энергии быстрых электронов, т. е. примерно столько же, сколько в антрацене.

Таблица 1

Зависимость выхода люминесценции Ф/Д от размера сцинтиллятора

Форма сцинтиллятора	Масса, мг	$\frac{\Phi}{D} \cdot 100$
Шар	83	3,87$\pm$0,31
Шар	155	3,63$\pm$0,11
Шар	308	3,57$\pm$0,11
Цилиндр	314	3,54$\pm$0,11
Шар	423	3,56$\pm$0,11

Затухание свечения полистирола

На многочастотном фазовом флуорометре с электронным лучом 30 kV 20] мы измерили «флуорометрическое время» полистирола:

$$\tau_{\text{фл}} \equiv \frac{1}{\omega} \operatorname{tg} \Phi = \frac{1}{\omega} \frac{\int\limits_0^\infty R(t) \sin \omega t dt}{\int\limits_0^\infty R(t) \cos \omega t dt}, \tag{1}$$

где ω — частота модуляции возбуждающего излучения, $R(t)$ — закон затухания свечения, Φ — сдвиг фазы между светом люминесценции и возбуждающим излучением. Результаты (табл. 2) показывают, что закон затухания отличается от экспоненты. При этом $\tau_{\text{фл}}$ уменьшается с ростом ω, что качественно противоречит теории «первичных фотонов» [8, 9], но согласуется с гипотезой о наличии бимолекулярных процессов тушения.

Для дальнейшего рассмотрения примем следующую упрощенную схему: в начальный момент времени трек быстрого возбуждающего электрона состоит из некоторого числа αN_0 активированных молекул, расположенных изолированно от других активированных молекул, и из числа $\alpha_c N_0$

активаций, расположенных в «скоплениях» [21]; при этом все скопления содержат одинаковое число активаций. Изменение числа молекул $n(t)$ первой группы и $n_c(t)$ второй группы с течением времени определяется уравнениями (при отсутствии миграции энергии возбуждения):

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda n; \quad \frac{dn_c}{dt} = -\lambda n_c - \frac{\beta}{\alpha_c N_0} n_c^2,$$

где $\tau = 1/\lambda$ — средняя длительность жизни возбужденного состояния молекулы при отсутствии дополнительного тушения, β — постоянная скорости реакции бимолекулярного тушения*. Решение имеет вид:

Таблица 2

«Флуорометрическое время» $\tau_{фл}$ полистирола при возбуждении электронами 30 kV

Частота модуляции ω, 10^8 сек$^{-1}$	Фазовый угол полистирола Φ	$\tau_{фл} = \frac{1}{\omega} \mathrm{tg}\,\Phi$, 10^{-9} сек.
0,502	30,0	11,5±0,4
0,754	38,8	10,7±0,4
0,942	41,2	9,2±0,3
1,26	48,6	8,9±0,3

$$N(t) = n + n_c = N_0 \left\{ \alpha e^{-\lambda t} + \frac{\alpha_c \lambda/\beta}{(1 + \lambda/\beta)\, e^{\lambda t} - 1} \right\}. \qquad (2)$$

Величина сцинтилляции

$$S = \int_0^\infty \lambda \eta_f N dt = \eta_f N_0 \left[\alpha + \alpha_c \frac{\lambda}{\beta} \ln(1 + \beta/\lambda) \right] \qquad (3)$$

существенно зависит от выбора параметров α_c, λ/β.

Известно, что температурное тушение люминесценции полистирола при возбуждении ионизующими частицами в широком интервале температур совпадает с тушением флуоресценции [10, 11], т. е.

$$S/\eta_f = \text{const}\ (\pm 5\%) \qquad (4)$$

при изменении $\eta_f(\lambda)$ более чем в 3 раза. Согласно (3) это возможно, если: а) $\beta/\lambda \ll 1$, или б) $\alpha_c \ll 1$, или в) $\beta/\lambda \gg 1$. Случаи а) и б) соответствуют незначительной роли бимолекулярного тушения и не удовлетворяют экспериментальным результатам (табл. 2).

Таблица 3

Значения β/λ и α_c в зависимости от значения δ, вычисленные по (6)

δ	$(\beta/\lambda)_{min}$	β/λ	α_c	№ кривой рис. 2
1,0	100	100	0,84	1
		1000	0,80	
0,75	60	60	0,77	2
		100	0,75	
		1000	0,72	
0,50	30	30	0,68	3
		100	0,63	4
		1000	0,60	
0,20	0	0	Любое	5
		>0	0	

Рассмотрим случай $\beta \gg \lambda$. Из формулы (3) получаем для удельной величины сцинтилляции

$$s = \frac{N_0}{E} \eta_f \left[\alpha + \alpha_c \frac{\lambda}{\beta} \ln(1 + \beta/\lambda) \right].$$

Подставляя численные значения для полистирола $s = 4$ фотона/keV; $\eta_f = 0{,}16$ и $N_0/E = 1/8$ eV, получим

$$\alpha + \alpha_c \frac{\lambda}{\beta} \ln(1 + \beta/\lambda) = 0{,}2. \qquad (5)$$

Если в соответствии с гипотезой [7] принять, что часть активаций вообще не эффективна, то в формуле (3) N_0 должно быть заменено $\delta(N_0)$ с $\delta < 1$. Взамен (5) получим

$$\alpha + \alpha_c \frac{\lambda}{\beta} \ln(1 + \beta/\lambda) = \frac{0{,}2}{\delta}, \quad \alpha + \alpha_c = 1. \qquad (6)$$

* Мы не проводим различия между ионизованными и возбужденными молекулами, что, по-видимому, допустимо, так как рекомбинация происходит за время ~10^{-11} сек [22].

В табл. 3 приведены результаты оценки возможных значений параметров β/λ и α_c в зависимости от выбора δ, выполненной по формуле (6) с учетом (4), а на рис. 2 сопоставляются экспериментальные и вычисленные (по (1) и (2)) значения $\operatorname{tg}\Phi$ *. Можно считать, что для полистирола удо-

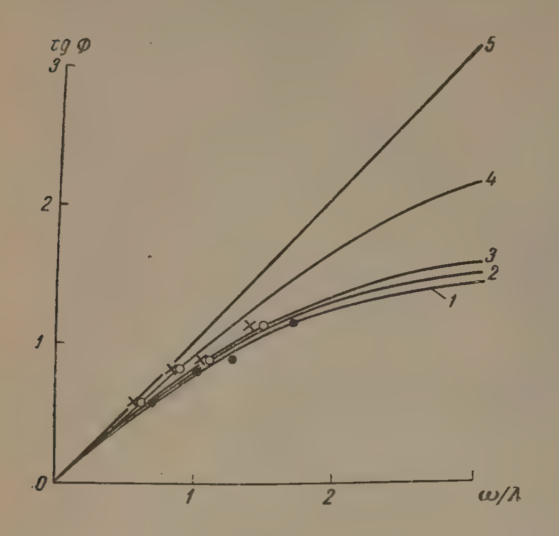


Рис. 2. Зависимость фазового угла полистирола $\operatorname{tg}\Phi$ от частоты модуляции ω/λ (сопоставление экспериментальных данных с расчетными). Экспериментальные точки: ● — $\lambda = 7{,}2 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$, ○ — $\lambda = 8{,}4 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$, × — $\lambda = 9{,}0 \cdot 10^7$ сек$^{-1}$. Кривые *1* — *5* вычислены при значениях параметров, указанных в табл. 3

влетворительное совпадение получается при $\delta \sim 1$, $\beta/\lambda \sim 10^2$ и $\alpha_c \sim 0{,}8$. Следовательно, начальная скорость бимолекулярного тушения примерно в 10^2 раз больше скорости мономолекулярных процессов (тушение, испускание света). По мере дезактивации молекул скорость бимолекулярного тушения быстро снижается, и «скопления» все же вносят некоторую долю в общую величину сцинтилляции.

Необходимо подчеркнуть, что наш вывод о наличии бимолекулярных процессов тушения основан на неэкспоненциальности затухания свечения полистирола (табл. 2). Можно, однако, предполагать, что эта неэкспоненциальность является только кажущейся: в полистироле имеется несколько фракций, высвечивающихся по экспоненциальным законам с разной длительностью. Для проверки этого предположения необходимо исследовать закон затухания флуоресценции полистирола.

Выводы

Совпадение температурного тушения флуоресценции и сцинтилляций полистирола во всяком случае свидетельствует о том, что дополнительное тушение в процессе сцинтилляций обладает очень большой скоростью ($>10^{10}$ сек$^{-1}$). С другой стороны, удельная величина сцинтилляций примерно лишь в 5 раз меньше величины, которую можно было бы ожидать при полном отсутствии дополнительного тушения. Для согласования этих фактов мы видим две возможности: а) допустить наличие «мгновенного» тушения некоторой доли первичных активаций, например, за счет «неактивного» поглощения [7] или за счет локального повышения температуры [23, 24]; б) допустить наличие бимолекулярного тушения для некоторой доли первичных активаций, как это сделано в данной работе.

Второе допущение приводит к отличиям в законах затухания сцинтилляций и флуоресценции. Экспериментальные результаты не противоречат этому выводу, но, к сожалению, пока недостаточны для его подтверждения.

* Авторы благодарят Н. В. Хайхян за проведенные расчеты.

Цитированная литература

1. Taylor C. J., Jentschke W. K., Remley M. E., Eby T. S., Kruger P. G., Phys. Rev., 84, 1034 (1951).
2. Wright G. T., Proc. Phys. Soc., **B** 68, 241 (1955).
3. Wright G. T., Proc. Phys. Soc., **B** 68, 729 (1955).
4. Furst M., Kallmann H., Kramer B., Phys. Rev., 89, 416 (1953).
5. Wright G. T., Proc. Phys. Soc., **A** 68, 701 (1955).
6. Чижикова З. А., Галанин М. Д., Ж. эксперим. и теор. физ., 30, 187 (1956).
7. Галанин М. Д., Гришин А. П., Ж. эксперим. и теор. физ., 30, 33 (1956).
8. Биркс Дж., Сцинтилляционные счетчики.— ИЛ., М., 1955.
9. Birks J. B., Phys. Rev., 94, 1567 (1954).
10. Розман И. М., Оптика и спектроскопия, 2, 480 (1957).
11. Розман И. М., Изв. АН СССР. Сер. физ., 22, 50 (1958).
12. Broser I., Herforth L., Kallmann H., Martius U. M., Z. Naturforsch., 3-a, 6 (1948).
13. Reynolds G. T., Nucleonics, 10, 7, 46 (1952).
14. Black F. A., Phil. Mag., 44, 263 (1953).
15. Wright G. T., Phys. Rev., 91, 1282 (1953).
16. Wright G. T., Phys. Rev., 96, 569 (1954).
17. Андреещев Е. А., Барони Е. Е., Ковырзина К. А., Пани И. Э., Розман И. М., Шония В. М., Приборы и техн. экспер., 1, 32 (1956).
18. Аглинцев К. К., Дозиметрия ионизирующих излучений, Гостехиздат М.—Л., 1950.
19. Андреещев Е. А., Розман И. М., Оптика и спектроскопия, 5, 39 (1958).
20. Килин С. Ф., Просин Г. П., Розман И. М., Приборы и техн. экспер., 2 (1959).
21. Lea D. H., Actions of Radiations on Living Cells. Cambridge, 1946.
22. Samuel A. H., Magel J. L., J. Chem. Phys., 21, 1080 (1953).
23. Розман И. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 28, 251 (1955).
24. Галанин М. Д., Оптика и спектроскопия, 4, 758 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Е. Н. МАТВЕЕВА, М. Н. МЕДВЕДЕВ и М. Д. ШАФРАНОВ

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ αNPO и POPOP В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В данной работе сообщаются результаты исследования выхода и спектров люминесценции пластических сцинтилляторов, в которых вещества α NPO и POPOP * использовались как в качестве основного активатора, так и в качестве добавки к раствору паратерфенила в полистироле, в поливинилтолуоле и поли-2,5-диметилстироле.

Относительный выход люминесценции пластических сцинтилляторов под действием γ-лучей Co^{60} измерялся на установке, состоящей из ФЭУ-19М и электронного самозаписывающего прибора типа ЭППВ-51. Образцы пластических сцинтилляторов ϕ 30 мм и толщиной 10 мм имели полированные поверхности. Для каждого образца измерялся средний ток от ФЭУ, который записывался прибором ЭППВ-51. Результаты измерений приведены в таблице. Поправки, обусловленные различием спект-

Относительный выход γ-люминесценции различных пластических сцинтилляторов

№ п/п	Сцинтилляторы	Выход в γ-люминесценции в отн. един.
1	2% *п*-терфенила в полистироле	100
2	0,05% αNPO в полистироле	24
3	0,05% αNPO в поливинилтолуоле	57
4	0,05% αNPO в полидиметилстироле	15
5	2% *п*-терфенила + 0,05% αNPO в полистироле	135
6	2% *п*-терфенила + 0,05% αNPO в поливинилтолуоле	171
7	2% *п*-терфенила + 0,05% αNPO в полидиметилстироле	29
8	0,1% αNPO в полистироле	38
9	0,1% αNPO в поливинилтолуоле	80
10	0,1% αNPO в полидиметилстироле	20
11	2% *п*-терфенила + 0,1% αNPO в полистироле	141
12	2% *п*-терфенила + 0,1% αNPO в поливинилтолуоле	171
13	2% *п*-терфенила + 0,1% αNPO в полидиметилстироле	35
14	Полистирол	8
15	Поливинилтолуол	14
16	Полидиметилстирол	1,5
17	0,02% POPOP в полистироле	29
18	0,05% POPOP в полистироле	37
19	0,1% POPOP в полистироле	54
20	0,5% POPOP в полистироле	100
21	1,0% POPOP в полистироле	103
22	2% *п*-терфенила + 0,02% POPOP в полистироле	143
23	2% *п*-терфенила + 0,05% POPOP в полистироле	143
24	2% *п*-терфенила + 0,1% POPOP в полистироле	144
25	2% *п*-терфенила + 0,5% POPOP в полистироле	140

* Принятые сокращения: α NPO — 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазол, POPOP — 1,4-ди-(5-фенил-2-оксазолил)-бензол, TP — паратерфенил.

ров люминесценции пластических сцинтилляторов и спектральной чувствительностью фотокатода ФЭУ-19М, не вводились. Средний ток от сцинтиллятора, содержащего 2% *n*-терфенила в полистироле, принят за 100%. Ошибка результатов не более 3%.

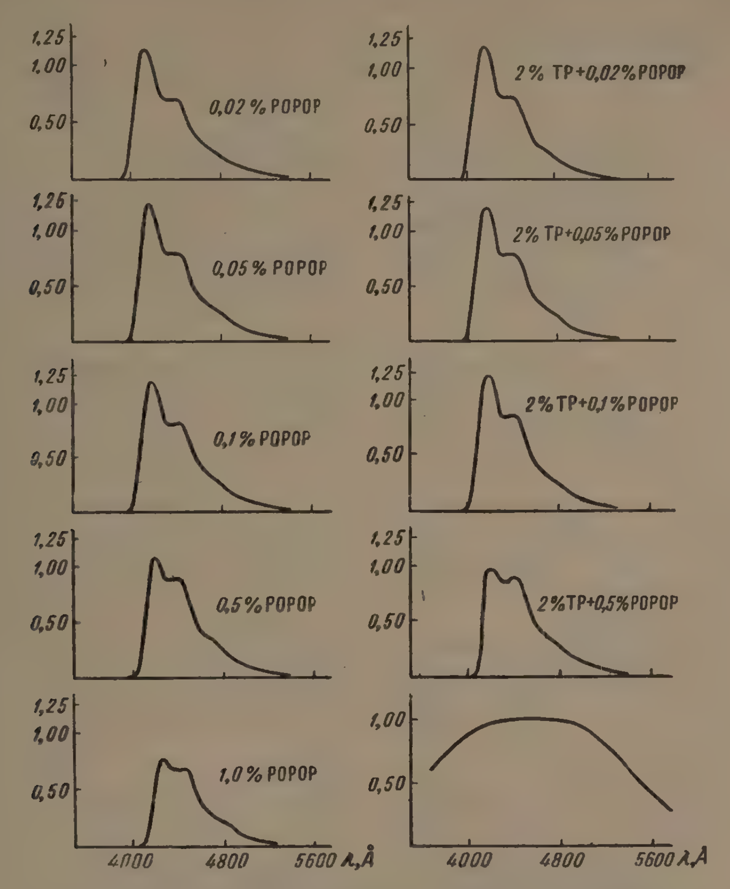


Рис. 1. Спектры люминесценции пластических сцинтилляторов с POPOP и с 2% *n*-терфенила + POPOP в полистироле (по оси абсцисс отложены длины волн λÅ, по оси ординат — распределение энергии в спектре (отн. един.). Внизу справа приведена кривая квантовой чувствительности установки в относительных единицах

Исследования спектров люминесценции проводились на тех же образцах, с использованием спектрографа ИСП-28, ФЭУ-19М и прибора ЭППВ-51. Фотолюминесценция возбуждалась линиями ртути, выделяемыми из суммарного спектра ртутной лампы ПРК-7 при помощи фильтра. Все измерения проводились при 20° С. При измерении спектров люминесценции в зависимости как от концентрации сцинтиллирующих веществ, так и от растворителей особое внимание уделялось линейности и стабильности работы всей установки. Как показали измерения, установка работала в линейной области с высокой степенью стабильности, которая поддерживалась с точностью до 2%. Квантовая чувствительность установки определялась по лампе накаливания с цветовой температурой 2870° К и приведена на рис. 1.

Спектры люминесценции пластических сцинтилляторов были измерены при концентрации αNPO 0,05 и 0,1% (весовые соотношения), а также с αNPO при тех же концентрациях в растворе с 2% *n*-терфенила в полистироле, поливинилтолуоле и поли-2,5-диметилстироле. Результаты измерений приведены на рис. 2.

Для пластических сцинтилляторов с $POPOP_1$ спектры люминесценции измерялись при концентрациях POPOP 0,02%; 0,05%; 0,1%, 0,5%, 1,0% (весовые соотношения) и POPOP в первых четырех концентрациях с 2% *n*-терфенила в полистироле (рис. 1).

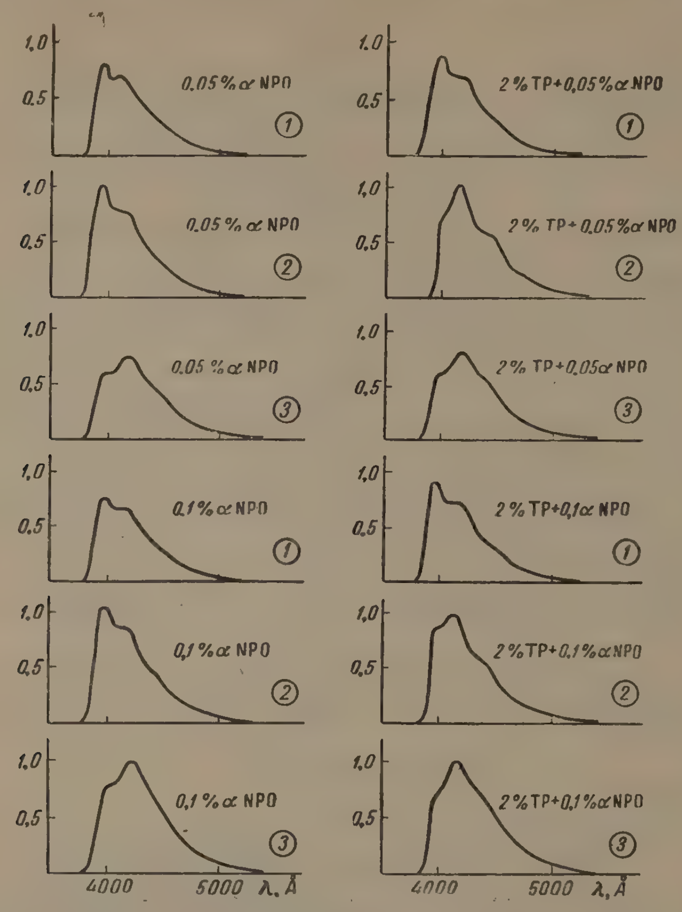


Рис. 2. Спектры люминесценции пластических сцинтилляторов с αNPO и с 2% *n*-терфенила + αNPO в различных растворителях; по оси абсцисс отложены длины волн (Å), по оси ординат — распределение энергии в спектре (отн. един.) Цифры в кружках обозначают тип растворителя: *1* — полистирол, *2* — поливинилтолуол, *3* — полидиметилстирол

Из рассмотрения спектральных кривых рис. 1 и 2 следует, что спектры люминесценции пластических сцинтилляторов с исследуемыми веществами расположены в области наибольшей спектральной чувствительности фотокатода ФЭУ-19М и не содержат свечения растворителей. Различие в выходе люминесценции (таблица) сцинтилляторов, содержащих αNPO при концентрациях 0,05%, 0,1% и 2% *n*-терфенила + αNPO в тех же концентрациях в полистироле, в поливинилтолуоле и в полидиметилстироле можно объяснить свойствами растворителей. Исследованные растворители различаются как по спектрам люминесценции, так и по выходу люминесценции при облучении их γ-лучами Co^{60}: так, например, спектр люминесценции полистирола расположен в области ~2700—3600 Å, а спектр поливинилтолуола — в области ~3100—5000 Å. Полидиметилстирол обладает очень слабой люминесценцией.

Полученные спектры, не содержащие свечения растворителей, согласуются с представлением о передаче энергии возбуждения от растворителя к люминесцирующим добавкам [1, 2].

Введение *n*-терфенила увеличивает выход люминесценции сцинтилляторов по сравнению с образцами, в которых добавки α NPO и POPOP являются основными активаторами. Увеличение светового выхода можно объяснить тем, что уровни возбуждения *n*-терфенила являются промежуточными по сравнению с уровнями возбуждения молекул растворителя и добавки. Такое промежуточное положение уровней возбуждения *n*-терфенила приводит к увеличению вероятности передачи энергии от растворителя к добавке.

Цитированная литература

1. Андреещев Е. А., Розман И. М., Оптика и спектроскопия, 2, 4, 480 (1957).
2. Swank, R. K., Buck, W. L., Phys. Rev., 91, 927 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. Е. ПАНКЕЕВА

ТУШЕНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ ИОНАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Систематические исследования по тушению флуоресценции посторонними веществами были проведены Вавиловым и его школой [1—4]. Тушение фосфоресценции органических красителей исследовано недостаточно [5, 6]. Большинство исследований относится к концентрационному тушению фосфоресценции [7—10]. Исследования такого рода представляют интерес, так как позволяют судить о природе фосфоресцентного состояния.

Настоящая работа посвящена исследованиям тушения фосфоресценции органических красителей при температуре жидкого кислорода ионами электролитов. Объектами исследования служили органические красители флуоресцеин и трипафлавин в различных растворителях: муравьиной, уксусной кислотах и этиловом спирте.

В качестве тушителей были взяты электролиты двух классов: слабые, как, например, $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ и т. д., и сильные, как например, NaCl, $NaNO_3$, KJ, KBr. Исследование производилось фотоэлектрическим методом, причем фосфоресценция наблюдалась через оранжевый фильтр (520—620 mμ).

Оба органических красителя в указанных растворителях при температуре жидкого кислорода обладают интенсивным свечением. Сами растворители при низкой температуре обладают синим послесвечением, но интенсивность этого послесвечения по сравнению с интенсивностью свечения красителя столь незначительна, что ею можно пренебречь.

Исследования показали, что законы затухания фосфоресценции флуоресцеина и трипафлавина в рассматриваемых растворителях хорошо описываются экспонентой. Среднее время продолжительности жизни τ, измеренное в области 520—600 mμ, имеет для флуоресцеина следующие значения: в муравьиной кислоте — 3,7 сек; в уксусной кислоте — 3,21 сек.

Для трипафлавина в этой же области продолжительность жизни имеет следующие значения: в муравьиной кислоте 0,95 сек, в уксусной — 2,24 сек, в этиловом спирте 2,51 сек.

Для того чтобы установить, не происходит ли в растворах красителей при добавлении тушителей химических процессов, мы исследовали спектры поглощения и излучения данных красителей в присутствии тушителей. Изучение спектров поглощения флуоресцеина и трипафлавина в разных растворителях в присутствии посторонних веществ показало, что наличие посторонних веществ в растворе существенно не влияет на спектр поглощения красителя. В некоторых случаях наблюдается возрастание поглощения в результате добавления посторонних веществ. Так, например, при добавлении в раствор солей $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ возрастает общее поглощение раствора, что можно объяснить перекрытием спектров поглощения красителя и тушителя. Наличие посторонних примесей (ионов электролитов) существенно не влияет на форму и положение спектров суммарного свечения трипафлавина в рассматриваемых растворителях и флуоресцеина в уксусной кислоте. Присутствие посторонних примесей сказывается только на интенсивности фосфоресценции. В случае добавле-

ния слабых электролитов интенсивность фосфоресценции убывает. Существенное влияние оказывают слабые электролиты на спектр суммарного свечения флуоресцеина в муравьиной кислоте. Присутствие слабых электролитов $MnCl_2$, $Mn(NO_3)_2$, $NiSO_4$ и т. д. сглаживает длинноволновый максимум суммарного свечения в области 540—600 mμ и несколько увеличивает слабовыраженный максимум в области 490 mμ, как это видно из рис. 1.

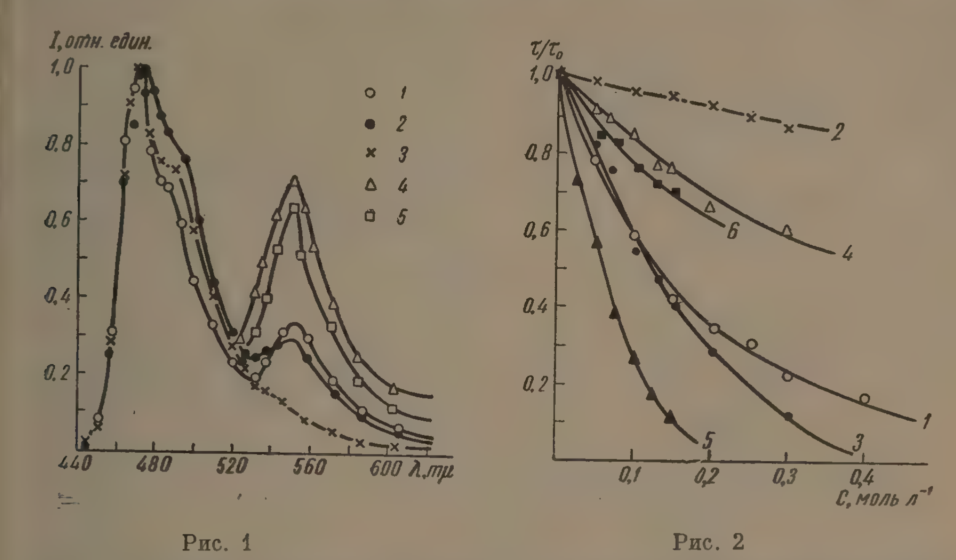


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Спектры суммарного свечения флуоресцеина в муравьиной кислоте с концентрацией 10^{-4} г см$^{-3}$ при $t = -183°$: *1* — без примеси, *2* — в присутствии $MnCl_2$, *3* — в присутствии $Mn(NO_3)_2$, *4* — в присутствии KBr, *5* — в присутствии $BaCl_2$

Рис. 2. Тушение фосфоресценции органических красителей парамагнитными веществами (слабые электролиты) в зависимости от концентрации тушителя c: трипафлавин в уксусной кислоте, тушитель $MnCl_2$: *1* — I/I_0 (c), *2* — τ/τ_0 (c); флуоресцеин в муравьиной кислоте, тушитель $NiSO_4$: *3* — I/I_0 (c), *4* τ/τ_0 (c); трипафлавин в этиловом спирте, тушитель $Mn(NO_3)_2$: *5* — $I/I_0(c)$, *6* — $\tau/\tau_0(c)$

Процесс тушения электролитами мы рассматриваем как чисто физический процесс. За меру тушащего действия можно взять отношения I/I_0 и τ/τ_0, где I_0, τ_0 и I, τ — соответственно интенсивности и времена жизни молекул в метастабильном состоянии в отсутствие тушителя и в присутствии тушителя.

Сильные электролиты оказывают обратное действие на спектр суммарного свечения. Наличие их в растворе приводит к возрастанию длинноволнового максимума в области 550 mμ как в муравьиной, так и в уксусной кислоте, совершенно не влияя на положение и форму главного максимума, что также видно из рис. 1.

Тушение фосфоресценции красителей слабыми электролитами сопровождается уменьшением интенсивности свечения I и временем жизни в метастабильном состоянии τ, как это видно на рис. 2. Из этого же рисунка видно, что параллелизм между изменением I и τ отсутствует.

Теоретические расчеты Свешникова [10], а также расчеты японских ученых [11] указывают, что и для случая молекул с тремя уровнями при некоторых условиях существует пропорциональная зависимость между изменением интенсивности и τ. Этот факт японские ученые истолковывают как тушение только на метастабильном уровне. В нашем случае (рис. 2) отклонение от пропорциональности между I и τ можно объяснить тушением как на лабильном, так и на метастабильном уровнях.

Результаты опытов показали, что падение I и τ в зависимости от концентрации тушителя происходит по экспоненциальному закону. Это видно из рис. 3.

Если слабые электролиты производят тушение фосфоресценции, то сильные электролиты не оказывают тушащего действия, а в некоторых случаях увеличивают интенсивность фосфоресценции. Так, при добавлении в раствор красителя KBr интенсивность свечения при изменении концентрации от 0,1 до 0,6 моль $л^{-1}$ увеличивается от 62 до 100 относительных единиц, т. е. на 61%.

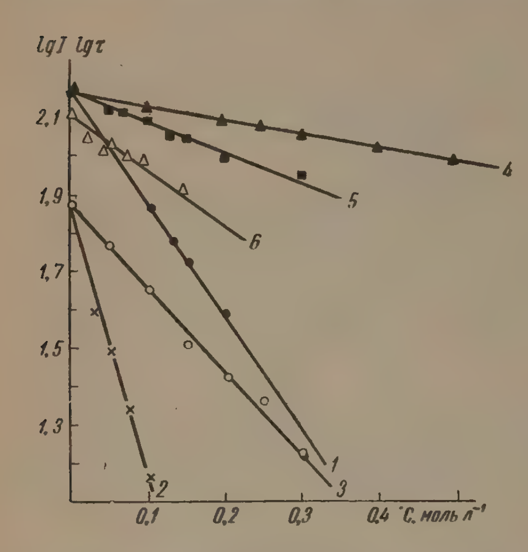


Рис. 3. Тушение фосфоресценции органических красителей парамагнитными веществами в зависимости от концентрации тушителя c.

Зависимость lg I от c: 1 — флуоресцеин в муравьиной кислоте, тушитель $NiSO_4$, 2 — трипафлавин в уксусной кислоте, тушитель $Ni(NO_3)_2$, 3 — трипафлавин в уксусной кислоте, тушитель $MnCl_2$.

Зависимость lg τ от c для флуоресцеина в муравьинойкислоте: 4 — тушитель $NiSO_4$, 5 — $MnCl_2$, 6 — $Mn(NO_3)_2$.

Мы определяли также изменение τ для случая тушения сильными электролитами. Уменьшение τ наблюдалось не для всех случаев. Результаты даны в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Тушение KF фосфоресценции флуоресцеина в водном растворе борной кислоты при —183°

Концентрация тушителя, моль $л^{-1}$	τ, сек
0	2,45
0,02	2,50
0,2	2,47
0,3	2,30
0,4	2,28
0,5	2,26

Таблица 2

Тушение KF фосфоресценции уранина в муравьиной кислоте при —183°

Концентрация тушителя, моль $л^{-1}$	τ, сек
0	2,74
0,25	2,89
0,04	2,78
0,05	2,67
0,1	2,71

Большинство рассматриваемых диамагнитных веществ (сильные электролиты) являются хорошими тушителями флуоресценции. Это позволяет нам сделать вывод, что диамагнитные ионы, способные при обычных условиях влиять на флуоресцентное состояние молекулы, при низких температурах способствуют переходу молекул в фосфоресцентное состояние.

Слабые электролиты также способны тушить флуоресценцию, но в еще большей степени тушат фосфоресценцию. Так, например, $MnCl_2$ при концентрации его в растворе 0,3 моль $л^{-1}$ уменьшает интенсивность флуоресценции флуоресцеина в муравьиной кислоте в 1,4 раза, а фосфоресценцию того же красителя при той же концентрации тушит в 4 раза. Например,

при добавлении в раствор трипафлавина в муравьиной кислоте 10,2 мольл$^{-1}$ $NiSO_4$ фосфоресценция тушится в 6,4 раза, а флуоресценция только в 2,7 раза.

Таким образом, можно считать, что процесс тушения фосфоресценции отличается от процесса тушения флуоресценции. Парамагнитные ионы (слабые электролиты) оказывают влияние на метастабильное состояние тем, что способствуют безызлучательным переходам из метастабильного состояния в нормальное, а диамагнитные ионы (сильные электролиты) способствуют переходу молекул в метастабильное состояние из лабильного. Полученные данные находятся в согласии с теорией Теренина [12] о природе метастабильного состояния. Механизм тушения фосфоресценции парамагнитными ионами подобен механизму тушения фосфоресценции кислородом [12].

В заключение выражаю благодарность Н. А. Лебедеву за постоянное внимание и руководство работой.

Цитированная литература

1. Вавилов С. И., Собр. соч., т. 1, К теории тушения фотолюминесценции растворов ураниловых соединений.— Изд. АН СССР, М., 1954.
2. Вавилов С. И., Собр. соч., т. 1, Тушение флуоресценции в жидких растворах. Изд. АН СССР, М., 1954.
3. Свешников Б. Я., Тр. Гос. опт. ин-та, 12, 108 (1938).
4. Вавилов С. И., Франк И. М., Леонтович М. А., Z. Phys., **69**, 100, 1931 (109); J. Phys., 167, 50, 58, 1928 (167).
5. Свешников Б. Я., Докл. АН СССР, **60**, 791 (1948).
6. Зелинский В. В., Елец Н. П., Колобков В. П., Пикулик Л. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 507 (1956).
7. Винокуров Л. А. и Левшин В. Л., Ж. физ. химии, **8**, 181 (1936).
8. Lewis G., Lipkin D., Magel T., J. Amer. Chem. Soc., **63**, 3005 (1941); **64**, 1774 (1942).
9. Свешников Б. Я., Докл. АН СССР, 58, 49 (1947).
10. Свешников Б. Я., Ж. эксперим. и теор. физ., 18, 878 (1948).
11. Коицуми М. и Като Ц., Проблемы современной физики. Люминесценция, 9, 28.—ИЛ, М., 1954.
12. Теренин А. Н., Фотохимия красителей.— Изд. АН СССР, М., 1947.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

И. Б. ДУБИНСКИЙ

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭФИРОВ ФТАЛЕВОЙ И БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТ

Целью нашей работы было исследование фотолюминесценции эфиров двух ароматических кислот: фталевой и бензойной. Свечение этих кислот было изучено Пятницким и его сотрудниками [1, 2]. В качестве объекта исследования были взяты два эфира фталевой кислоты — диэтилфталат и дубутилфталат и два эфира бензойной кислоты — этилбензоат и бутиловый эфир бензойной кислоты.

Была разработана фотоэлектрическая установка, позволяющая изучать спектры флуоресценции и фосфоресценции, а также законы затухания длительности свечения со средним временем жизни от 0,2 сек и больше (рис. 1).

Вещество помещалось в камеру с двумя отверстиями, снабженными затворами (на схеме они не указаны). Входное отверстие закрыто светофильтром УФС-2 (Ф). Вещество возбуждалось лампой ПРК-2. Горизонтальный пучок света от лампы, пройдя фильтр, падает на алюминиевое зеркало (*4*) с поверхностным покрытием и, отразившись, попадает на исследуемое вещество, помещенное в фарфоровую чашку. Свет люминесценции, отразившись от второго зеркала (*5*), расположенного так, что луч идет от него в направлении, перпендикулярном возбуждающему свету, попадает через выходное отверстие камеры на входную щель монохроматора МС-III. Пройдя монохроматор, свет люминесценции попадает на фотоумножитель ФЭУ-19, соединенный с усилителем постоянного тока и регистрирующим прибором. При снятии спектров суммарного свечения регистрирующим прибором служил микроамперметр типа МА-750. Для снятия спектров фосфоресценции и затухания на выход включался струнный электрометр Эйдельмана-Лутца.

Чистота растворителей контролировалась по интенсивности собственного свечения. Применявшийся нами четыреххлористый углерод не давал свечения, спирт же после первой перегонки давал свечение не более 1—2% от свечения растворов, чем можно было пренебречь. Процесс затухания фосфоресценции фиксировался на фотопленке.

Усилитель и выпрямители были сконструированы инж. А. Н. Абраменко, которому мы, пользуясь случаем, выражаем благодарность.

При изучении свечения эфиров при низких температурах методика изучения процессов оставалась та же, но чашка с веществом в этом случае помещалась в дьюар с жидким кислородом. При всех измерениях бралось одно и то же по объему количество вещества — 2,5 см^3. Для предотвращения образования на поверхности исследуемого вещества инея оно после замерзания заливалось тонким слоем жидкого кислорода.

Спектры поглощения снимались на кварцевом спектрографе ИСП-22. В качестве источника света служила лампа ПРК-2. Исследуемое вещество помещалось в кварцевую кювету. Фотометрирование пластинок производилось на микрофотометре МФ-2.

Опыты проводились как с чистыми эфирами, так и с эфирами, растворенными в этиловом спирте и четыреххлористом углероде при концентрациях 1, 10^{-1} и 10^{-2} моль л$^{-1}$. Установлено, что затухание фос-

форесценции чистых эфиров, а также спиртовых и тетрахлорметановых растворов достаточно хорошо изображается двумя экспонентами; исключение составляет бутиловый эфир бензойной кислоты, у которого в некоторых случаях затухание может быть представлено при помощи трех экспонент (рис. 2 и табл.).

Было найдено, что наибольшей длительностью жизни в метастабильном состоянии обладают молекулы эфиров в спиртовых растворах и наименьшей они же — в тетрахлорметановых.

Как указывалось, средняя продолжительность жизни молекулы в метастабильном состоянии, особенно на начальных стадиях, не зависит от концентрации (исключение составляет этилбензоат, у которого наблюдается увеличение τ при разведении). Однако при уменьшении концентрации в спиртовых растворах было обнаружено другое явление, а именно — продолжительность жизни для каждой группы эфиров при концентрации 10^{-2} моль $л^{-1}$ принимала постоянное значение: дибутилфталат — 0,80 и диэтилфталат — 0,78 сек; бутиловый эфир бензойной кислоты — 2,53 сек и этилбензоат — 2,53 сек. Для тетрахлорметановых растворов эфиров такой зависимости τ от концентрации обнаружено не было.

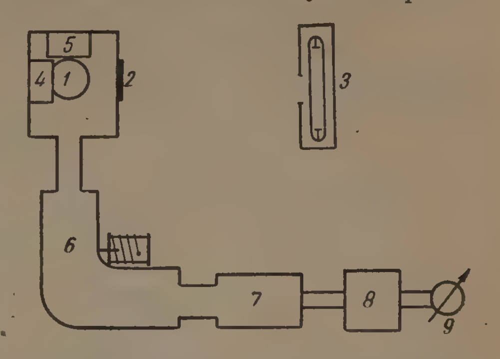


Рис. 1. Схема установки: *1* — камера для исследуемого вещества, *2* — светофильтр, *3* — ртутная лампа, *4* и *5* — зеркала, *6* — монохроматор, *7* — фотоэлектронный умножитель, *8* — усилитель постоянного тока, *9* — регистрирующий прибор

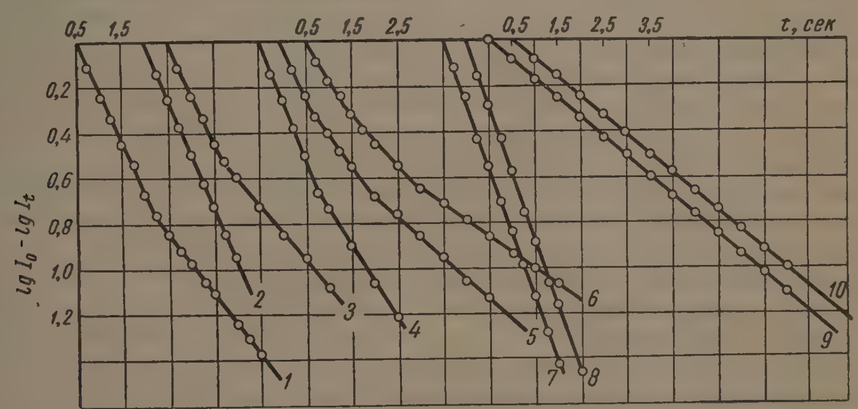


Рис. 2. Затухание эфиров фталевой и бензойной кислот: *1* — диэтилфталат в спирте ($c = 1 \cdot 10^{-1}$ моль $л^{-1}$), *2* — этилбензоат в CCl_4 ($c = 1 \cdot 10^{-1}$ моль $л^{-1}$), *3* — бутилбензоат в CCl_4 ($c = 1 \cdot 10^{-1}$ моль $л^{-1}$), *4* — бутилбензоат в CCl_4 ($c = 1 \cdot 10^{-1}$ моль $л^{-1}$), *5* — бутилбензоат в CCl_4 ($c = 1$ моль $л^{-1}$), *6* — бутилбензоат чистый, *7* — этилбензоат в спирте ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$), *8* — бутилбензоат в спирте ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$), *9* — дибутилфталат в спирте ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$), *10* — диэтилфталат в спирте ($c = 1 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$)

В жидкой фазе эфиры обладают только флуоресценцией. Как было нами установлено, у всех эфиров максимум спектров флуоресценции расположен в фиолетовой части спектра (у дибутилфталата $\lambda_{max} = 436$ mμ, у дибутилфталата $\lambda_{max} = 440$ mμ, у бутилового эфира бензойной кислоты $\lambda_{max} = 410$ mμ и у этилбензоата $\lambda_{max} = 408$ mμ).

При изучении спектральных характеристик свечения эфиров было обнаружено, что при изменении концентрации растворов происходит изменение спектров излучения, которое вызвано, очевидно, ассоциацией мо-

Зависимость τ от концентрации и растворителя. Затухание фосфоресценции некоторых эфиров и их растворов

Вещество	Химическая формула	Структурная формула	τ, сек. в C_2H_5OH 1 моль $л^{-1}$	в C_2H_5OH 0,1 моль $л^{-1}$	в C_2H_5OH 0,01 моль $л^{-1}$	в CCl_4 1 моль $л^{-1}$	в CCl_4 0,1 моль $л^{-1}$	в CCl_4 0,01 моль $л^{-1}$	чистый
Диэтилфталат	$C_{12}H_{14}O_4$	$COOC_2H_5$ $COOC_2H_5$	0,91 1,67	0,96 1,60	0,78	0,66 1,23	0,77 1,07	0,65 0,94	0,79 1,18
Дибутилфталат	$C_{16}H_{22}O_4$	$COOC_4H_9$ $COOC_4H_9$	0,79 1,37	0,78 1,23	0,80	0,64 0,88	0,64	0,58	0,70 1,14
Этилбензоат	$C_9H_{10}O_2$	$COOC_2H_5$	1,32 2,29	2,32 2,86	2,53	1,15 1,56	0,89	0,68	1,24 1,87
Бутилбензоат	$C_{11}H_{14}O_2$	$COOC_4H_9$	1,42 2,38 2,84	2,32 2,82	2,53	0,94 1,53 2,20	0,97 1,89	0,86 1,30	1,23 1,96 2,82

лекул эфиров. Аналогичное изменение наблюдалось рядом авторов для красителей и некоторых других органических соединений [3—7].

Спектры излучения дибутилфталата, диэтилфталата и бутилового эфира бензойной кислоты в спирте и четыреххлористом углероде одинаковы — по форме и положению. Отступление наблюдается для этилбензоата, у которого спектры излучения спиртовых растворов сдвинуты в коротковолновую область относительно спектров растворов в CCl_4, так, при концентрации $c = 1$ моль $л^{-1}$ сдвиг равен 30 mμ, при $c = 10^{-1}$ моль $л^{-1}$ — 12 mμ и при $c = 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ расхождение отсутствует.

При свечении эфиров бензойной и фталевой кислот наблюдалось разгорание свечения при возбуждении. Интенсивность фосфоресценции в замороженных растворах достигала максимума не мгновенно, а спустя 1—3 сек, причем разгорание фосфоресценции происходило по тому же закону, что и затухание (константы разгорания и затухания равны). Так, например, для дибутилфталата было получено, что константа разгорания равна 0,695 сек, а константа затухания 0,700 сек. В начальный момент происходит резкий скачок интенсивности свечения, что обусловлено флуоресценцией, и только потом происходит постепенное нарастание интенсивности длительного свечения. Были сняты также спектры поглощения эфиров в спирте и четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Во всех рассмотренных случаях поглощение начиналось с 310 mμ и уходило в дальний ультрафиолет, не обнаруживая максимума.

В заключение приношу глубокую благодарность своему научному руководителю Н. А. Лебедеву.

Цитированная литература

1. Пятницкий Б. А., Докл. АН СССР, **57**, 771 (1947).
2. Зиновьева О. Г., Докл. АН СССР, **68**, 265 (1949).
3. Левшин В. Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 397 (1956).
4. Деркачева Л. Д., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 410 (1956).
5. Левшин Л. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 419 (1956).
6. Левшин В. Л., Баранова Е. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 424 (1956).
7. Кузнецова Л. А., Свешников Б. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., **20**, 433 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Г. М. КИСЛЯК

О ЗАВИСИМОСТИ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО СВЕТА. II

Многочисленными исследованиями показано [1], что время жизни возбужденного состояния молекул при флуоресценции органических красителей в растворах не зависит от длины волны возбуждающего света, и падение квантового выхода люминесценции в антистоксовой области объясняется тушением первого рода.

Задача настоящей работы состояла в том, чтобы изучить влияние длины волны возбуждающего света на закон затухания и длительность фосфоресценции органических красителей.

Объектами исследования были трипафлавин (в метиловом, изоамиловом, *н*-бутиловом, этиловом спиртах, ацетоне, глицерине, уксусной и муравьиной кислотах), флуоресцеин (в метиловом,этиловом и подкисленном этиловом спиртах, муравьиной, серной, уксусной и борной кислотах), риванол в этиловом спирте.

Исследования производились при температуре жидкого кислорода, а для флуоресцеина в борной кислоте также при комнатной температуре.

Исследуемое вещество через монохроматор возбуждалось монохроматическим светом различных длин волн от 400 до 500 mμ, и суммарное свечение проектировалось на катод фотоэлектронного умножителя ФЭУ-19, на выходе которого ставились усилитель постоянного тока и вибратор магнитоэлектрического осциллографа МПО-2 *. Измерение времени жизни возбужденного состояния, а также и спектров фосфоресценции начиналось после получасового замораживания раствора в жидком кислороде. Для поддержания постоянной температуры во время опытов поверхность исследуемого раствора покрывалась тонким слоем жидкого кислорода. Проведенные контрольные опыты показали, что это не влияет на измеряемые величины.

Полученные результаты для трипафлавина в изоамиловом и метиловом спиртах и для флуоресцеина в метиловом и подкисленном этиловом спиртах даны на рис. 1, из которого видно, что длительность фосфоресценции при облучении длинами волн до определенной длины волны возбуждающего света не изменяется. Однако при дальнейшем увеличении длины волны возбуждающего света время жизни возбужденного состояния уменьшается.

При сопоставлении спектров поглощения со спектрами свечения красителя оказалось, что падение длительности фосфоресценции совпадает с длиной волны, которая соответствует началу коротковолновой части спектра люминесценции, т. е. началу антистоксовой области (рис. 2). Для трипафлавина в изоамиловом спирте эта длина волны равна 470—475 mμ, для флуоресцеина в метиловом спирте — 450 mμ.

Аналогичная зависимость времени жизни возбужденного состояния от длины волны возбуждающего света в антистоксовой области обнару-

* Более подробное описание установки будет дано в другой статье.

жена для трипафлавина и флуоресцеина во всех исследуемых растворителях, а также и для риванола в этиловом спирте. Для разных красителей в различных растворителях начало падения длительности фосфоресценции приходится на различные длины волн, что соответствует различным началам антистоксовой области.

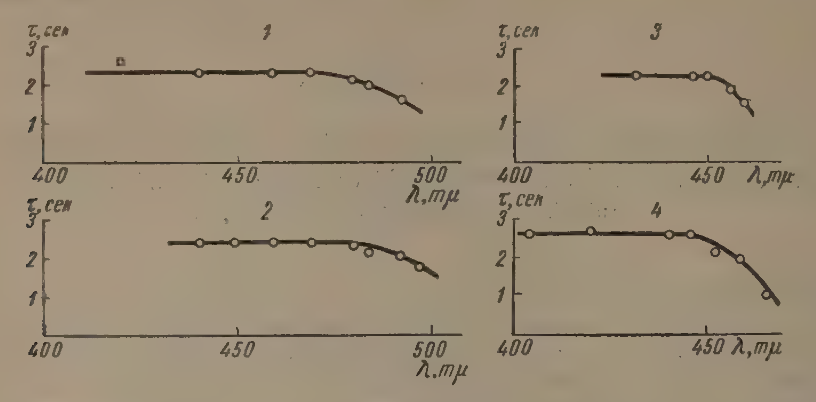


Рис. 1. Зависимость длительности фосфоресценции от длины волны возбуждающего света: *1* — трипафлавин в изоамиловом спирте; *2* — трипафлавин в метиловом спирте; *3* — флуоресцеин в метиловом спирте; *4* — флуоресцеин в подкисленном этиловом спирте. У всех растворов концентрация $c = 10^{-4}$ г см$^{-3}$

Таким образом, проведенные исследования показали, что длина волны возбуждающего света влияет на метастабильное состояние молекулы, увеличивая вероятность α-перехода молекулы из метастабильного состояния в нормальное. Так как вероятность α определяется суммой вероятностей π и q_2, т. е. вероятностями излучательного и безызлучательного переходов в нормальное состояние, то можно предположить, что длина волны возбуждающего света увеличивает вероятность безызлучательного перехода q_2 в большей степени, чем вероятность π излучательного перехода, и падение квантового выхода фосфоресценции в антистоксовой области можно объяснить тушением второго рода. Однако вопрос о механизме влияния длины волны возбуждающего света на вероятность α, т. е. на длительность возбужденного состояния, остается открытым.

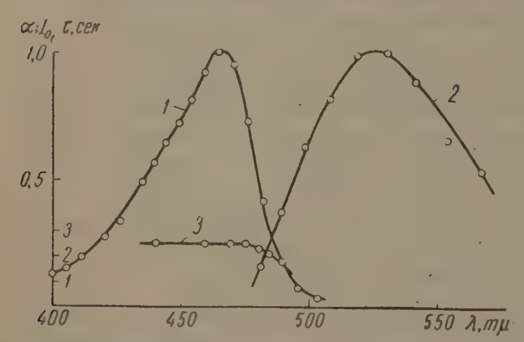


Рис. 2. Спектр поглощения (*1*), спектр люминесценции (*2*) и кривая зависимости τ от длины волны (*3*) возбуждающего света для трипафлавина в изоамиловом спирте. $c = 10^{-4}$ г см$^{-3}$ α и I_0 в относительных единицах

Для трипафлавина в муравьиной кислоте зависимость времени жизни возбужденного состояния от длины волны возбуждающего света отличается от рассмотренного выше случая.

Длительность фосфоресценции трипафлавина в муравьиной кислоте возрастает с увеличением длины волны возбуждающего света. Однако, как видно из рис. 3, возрастание наблюдается только до определенной длины волны, после которой дальнейшее увеличение длины волны возбуждающего света ведет к уменьшению времени жизни возбужденного состояния. Длина волны, с которой начинается уменьшение длительности фосфоресценции, как и в рассмотренном выше случае, соответствует началу антистоксовой области. Кроме того, для трипафлавина в муравьиной кислоте существует два времени затухания фосфоресценции с разностью

0,7—0,8 сек. между ними. Но кривые зависимости τ_1 и τ_2 от длины волны возбуждающего света как в стоксовой, так и в антистоксовой областях идентичны. Однако, как показали опыты, наличие двух τ не говорит о сложности метастабильного состояния трипафлавина. Для опытов применялась 85%-ная муравьиная кислота, и наличие двух τ объясняется наличием двух компонент в растворе — трипафлавина в воде и трипафлавина в муравьиной кислоте. Взаимодействием этих компонент можно объяснить зависимость длительности фосфоресценции трипафлавина в муравьиной кислоте от длины волны возбуждающего света в стоксовой области.

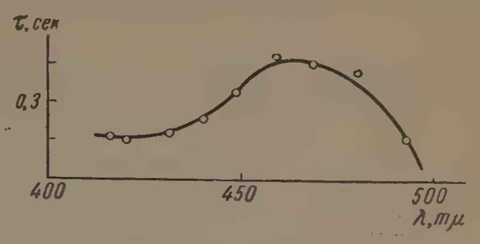


Рис. 3. Кривая зависимости τ_1 трипафлавина в 85%-ной муравьиной кислоте от длины возбуждающего света, $c = 10^{-4}$ г см$^{-3}$

Затухание фосфоресценции трипафлавина флуоресцениия в различных растворителях и риванола в этиловом спирте при облучении монохроматическим светом различных длин волн от 400 до 500 mμ, а также и при облучении через светофильтры УФС-2, СС-5, СЗС-3 происходит в основном по экспоненциальному закону *. Некоторое отступление затухания фосфоресценции от экспоненциального закона в начальной стадии затухания можно объяснить свечением самих растворителей. Например, затухание фосфоресценции трипафлавина в дважды дистиллированном этиловом спирте происходит строго по экспоненциальному закону, в то время как затухание в неочищенном этиловом спирте отступает от экспоненциального закона.

Таким образом, длина волны возбуждающего света на влияет на закон затухания фосфоресценции как в стоксовой, так и в антистоксовой области.

Цитированная литература

1. Вавилов С. И., Z. f. Phys., 53, 665 (1929); Вавилов С. И., Севченко А. Н., Докл. АН СССР, 3, 277 (1936); Вавилов С. И., Acta physica polonica, 5, 417 (1936); Шимановский В., Z. f. Phys., 95, 466 (1935); Тумерман Л. А., Тр. ФИАН СССР, 1, 77 (1938); Свешников Б. Я., Тр. Гос. Опт. ин-та, 12, *108*, 3 (1938).

* За исключением трипафлавина в муравьиной кислоте, для которого закон затухания носит сложный характер.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

К. МИХУЛ, К. РУСЧОР, В. ПОП, Ф. Р. ШВАРЦ и Г. А. РЭДУЛЕСКУ

СПЕКТРЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОТОРИНОВ

В данной статье изложены результаты нашей работы по исследованию спектров флуоресценции моторинов *, извлеченных из румынской нефти.

Спектры фотографировались на панхроматических пленках при помощи светосильного спектрографа Hilger E-3 и изучались при помощи микрофотометра собственной конструкции [1]. Флуоресценция возбуждалась полной радиацией ртутной лампы и наблюдалась в отраженном свете.

Были изучены спектры нескольких моторинов различного происхождения. Остановимся здесь на четырех образцах, обозначаемых: A_1(специальный), A_1, A_3 и С (таблица и рис. 1**).

Свойства образцов

Образцы	Плотность при 20 °С	Показатель преломления n_D^{20}	Вязкость при 50 °С, с St	Начало кипения, °С	Дистилляция по объему, %	
					до 300°	до 360°
$A_{1спец}$	0,902	1,5041	4,5	239	50	97
A_1	0,897	1,4998	4,5	240	51	96
A_3	0,876	1,4891	4,1	230	50	97
C	0,859	1,4811	3,7	240	56	94

Спектры флуоресценции первых трех образцов мало разнятся между собой. Они простираются примерно от 320 mμ в сторону длинных волн до конца области, охватываемой спектрографом E-31. Здесь описываем результаты, относящиеся только к их главной части, простирающейся до 500 mμ. Сильное свечение этих моторинов расположено между 385 и 470 mμ. Здесь находятся максимумы при 394, 414 и 436 mμ. Спадание интенсивности в сторону коротких волн прерывается двумя террасами, расположенными между 380 и 353 mμ — первая и между 340 и 330 mμ — вторая. На первой из них обозначаются два максимума: при 358 и 372 mμ. Со стороны длинных волн в описываемой области быстрое спадание интенсивности простирается вплоть до 490 mμ, а дальше становится меньше. По интенсивности свечения самым слабым является спектр моторина $A_{1спец}$ специального и самым сильным — A_3.

Спектр моторина С значительно отличается от спектров первых трех образцов. Область сильного свечения простирается примерно от 405 до 485 mμ. Максимумы выявляются на общем фоне заметно слабее. В частности, почти совершенно отсутствует полоса при 394 mμ. Положение в спектре заметных максимумов сдвинуто по сравнению с их местом в спектрах моторинов А в сторону длинных волн примерно на 2—3 mμ.

Далее были изучены спектры растворов наших образцов в этиловом эфире, приведенные в микрофотограммах рис. 2, где спектры чистых образцов обозначены буквой a, 10%-ных растворов — буквой b, 1%-ных — c, 0,1%-ных — d, 0,01%-ных — e и 0,001%-ных — f. Как видно, разбавление вызывает ослабление свечения вплоть до его полного исчез-

* Моторины — моторное горючее.

** Длины волн, обозначенные на микрофотограммах, относятся к линиям ртути.

новения в области сильного свечения чистых моторинов, усиления их свечения в области коротких волн и появление свечения вплоть до 290 mμ. При слабом разбавлении (0,1—0,01%) спектры напоминают собой спектры разбавленных растворов керосинов, полученные нами раньше [2].

Другой заметный эффект разбавления состоит в передвижении максимумов в сторону коротких волн.

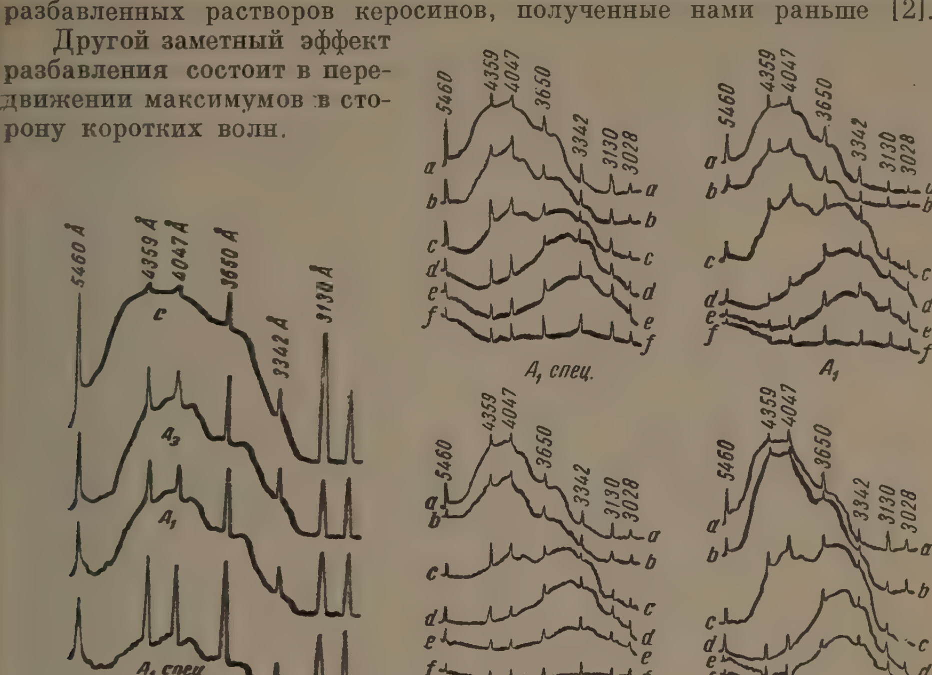


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Спектры образцов моторинов: A_1 специальный, A_1, A_3 и C

Рис. 2. Спектры растворов образцов моторинов в этиловом эфире. Длины волн в Å

При внимательном рассмотрении микрофотограмм растворов было обнаружено, что означенные изменения вызваны главным образом подъемом упомянутых выше террас и некоторым их сдвигом в сторону коротких волн. Это побудило искать объяснения образования спектров моторинов в двойном действии флуоресцирующих соединений, находящихся в них, а именно, как результат наложения их спектров излучения и их изменений, вызванных их взаимными влияниями. В частности, может влиять тушение свечения, вызванное этими же химическими веществами в областях их полос поглощения; так происходит в случае керосинов, где формы спектров разбавленных растворов в большой мере определяются формой спектра поглощения нафталина. Было найдено, что для объяснения формы спектров моторинов необходимо учитывать спектры поглощения по крайней мере трех веществ: нафталина, фенантрена и антрацена. Эти спектры воспроизведены на рис. 3 так, как они даны в книге Кляр [3]. Их учет объясняет должным образом образование террас. Самая высокая терраса, расположенная между 380 и 353 mμ, находится в области длинноволновой части спектра поглощения антрацена; вторая, — между 340—330 mμ, находится в области, где на спектр поглощения антрацена накладывается длинноволновый конец спектра фенантрена; третья, — между 320 и 310 mμ, появляющаяся только в растворах, находится в области, где налагаются полосы поглощения антрацена, фенантрена и нафталина.

Эти опыты ясно указывают на то, что образование спектров моторинов обязано главным образом нафталину, фенантрену и антрацену, хотя, очевидно, эти продукты содержат в себе, правда в меньших количествах,

и другие флуоресцирующие соединения, в частности их гомологи, а возможно, и соединения с одним бензольным кольцом. На фоне свечения этих последних и выявляется в области между 320 и 290 mμ в разбавленных растворах спектр поглощения нафталина. Так как наличие большого числа флуоресцирующих соединений не допускает безоговорочного их определения по спектрам излучения и выявление главных их представителей основывается главным образом на присутствии их полос поглощения,— мы дополнили нашу работу изучением спектров флуоресценции фракций разгонки моторина С и по 10% объема. Эти спектры воспроизведены в микрофотограммах рис. 4, где они обозначены последовательно цифрами от 1 до 10. Спектры первых четырех фракций по форме мало отличаются один от другого. Они ограничены со стороны коротких волн длинноволновым краем спектра поглощения нафталина, который, перекрываясь со спектром свечения, постепенно отодвигает его край примерно на 4 mμ. В то же время главный максимум спектра при 342 mμ, постепенно заостряясь, сдвигается к 349 mμ. Максимум у 358 mμ заменяется максимумом при 366 mμ. Появляются и развиваются постепенно, переходя к более длинным волнам, полосы при 383 → 385 mμ и при 405 mμ. Таким образом, в фракции *5*, на фоне общего спектра, обозначается система полос флуоресценции фенантрена, известная из литературы [4].

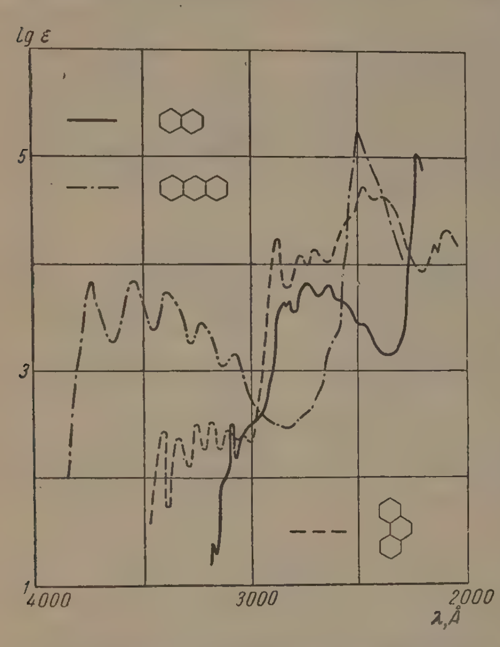


Рис. 3. Спектры поглощения нафталина, фенантрена и антрацена [3]

Начиная от фракции *5* усилению полос при 349 и 366 mμ сопутствует уменьшение интенсивности в спектральной области до примерно 330 mμ, вызванное поглощением фенантрена, которое простирается до этого места в фракции *5*.

В спектре фракции *6* обозначаются уже шесть полос: вышеупомянутые четыре и полосы при 435 и 455 mμ, расположенные почти на равных расстояниях одна от другой. Эта система состоит из полос фенантрена и из известных четырех полос антрацена [5], причем последние две полосы фенантрена и первые две полосы антрацена налагаются попарно одна на другую.

Начиная с фракции *7* проявляется тушение свечения антраценом. Образуется и постепенно опускается первая, длинноволновая терраса, на которой находятся первые две полосы фенантрена. Чтобы еще лучше убедиться в двойной принадлежности этой системы полос, мы возбудили свечение фракций *6* и *8* при помощи линии ртути 3650 Å, находящейся в области полос поглощения антрацена и не поглощаемой ни фенантреном, ни нафталином. При этом из спектра выпали полосы при 346 и 365 mμ и остались только главные полосы антрацена с максимумами при 387, 406 и 432 mμ в фракции *6* и при 391, 411 и 434 mμ в фракции *8*, с распределением интенсивностей, характерным для антрацена. Таким образом, наше предположение полностью подтвердилось, и то, что главную роль в образовании спектров моторинов играют нафталин, фенантрен и антрацен, не может подлежать никакому сомнению.

Одновременно с этим становится ясным, что полосы флуоресценции.

выявленные нами на фоне свечения моторинов А, принадлежат фенантрену и антрацену.

Учитывая изменения свечения в разных областях спектров растворов моторинов и предполагая, что тушащие действия нафталина, фенантрена и антрацена пропорциональны их коэффициентам поглощения, приходим к заключению, что изученные нами моторины содержат больше нафталина, чем фенантрена, и больше фенантрена, чем антрацена.

Таким образом, несмотря на постоянные передвижения максимумов полос флуоресценции, присутствие нафталина, фенантрена и антрацена в моторинах можно считать твердо установленным. Что касается передвижения их полос флуоресценции, оно может быть объяснено изменениями концентраций, а также состава растворителя [6]. По-видимому, проявляется также влияние гомологов, присутствующих в моторинах и имеющих спектры сходной формы со спектрами незамещенных углеводородов, несколько сдвинутые по сравнению с ними в сторону длинных волн. Присутствие гомологов нафталина сказывается на том, что спектры разбавленных растворов моторинов имеют только приблизительное сходство со спектром нафталина. Методом, примененным Мамедовым [7] при анализе керосина, можно будет установить количественное содержание нафталина и его гомологов в моторинах. Переходя к гомологам фенантрена и антрацена, нужно сказать, что, по-видимому, их количества в моторинах значительно меньше. Это следует из того, что системы полос флуоресценции этих двух соединений выявляются в спектрах фракций с большой ясностью. В случае антрацена присутствие гомологов сказывается на размытом характере структуры спектра фракции *9* и почти на полном ее исчезновении в фракции *10*.

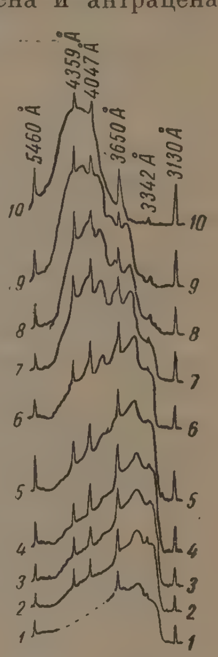


Рис. 4. Спектры флуоресценции фракций разгонки моторина С по 10% объема

Что касается механизма тушащего действия нафталина, фенантрена и антрацена, то, по-видимому, он одинаков по отношению к свечению всех флуоресцирующих в коротковолновой области компонентов моторинов. Возможность выявления формы их спектров поглощения, правда очень грубого, говорит в пользу абсорбционного характера этого тушения. С другой стороны, передвижение примерно на 10 mμ коротковолновых краев, ограничивающих террасы, при разбавлении образцов в десять тысяч раз, которое уничтожается пропусканием излучения через слой образца в 0,05—0,1 mμ, указывает на малую вероятность этого механизма и заставляет предполагать перенос возбуждения резонансным путем. Во всяком случае этот эффект имеет сильно выраженную зависимость от концентрации тушащих веществ.

Цитированная литература

1. Mihul C., Ruscior C., Arventiev B., Bul. şt. Acad. R. P. R. sect., şt. mat. fiz., 6, 607 (1954).
2. Mihul C., Ruscior C., Pop V., F. An. şt. Univ. Iaşi, serie nouă, sect. I (mat.— fiz.— chimie), 2, 199 (1956).
3. Clar E., Aromatische Kohlenwasserstoffe, Springer - Verlag, Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1952.
4. Прингсгейм П., Флуоресценция и фосфоресценция, стр. 323, ИЛ., М., 1951.
5. Шпольский Э. В., Ильина А. А., Базилевич В. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 2, 519 (1948); Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. Гостехтеориздат. М.—Л., 1951.
6. Прингсгейм П., Флуоресценция и фосфоресценция, стр. 38 и 320, ИЛ., М.. 1951.
7. Мамедов Х. И., Оптика и спектроскопия, 3, 587 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Х. И. МАМЕДОВ

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

На IV Всесоюзном совещании по люминесценции нами [1] были сообщены результаты изучения спектров люминесценции керосиновой фракции нефти, спектры которых расположены в ультрафиолетовой области. В то время как состав низкотемпературных фракций нефти сравнительно легко удается изучить при помощи обычных спектральных методов, при переходе к высокомолекулярным фракциям нефти, вследствие сильного увеличения числа сложных молекулярных группировок, большинство из существующих методов анализа становится малоэффективным, в связи с чем необходима разработка новых методов.

Для выяснения природы веществ, люминесцирующих в масляной фракции нефти, в настоящей работе применены комбинированные исследования спектров люминесценции и спектров поглощения. Этот прием оказался очень плодотворным.

В настоящее время разделение масляной фракции на более узкие составляющие существующими методами является очень трудной задачей. В лучшем случае разделенные продукты являются смесью нескольких веществ. Поэтому для получения сведений о природе люминесцирующих сложных молекул большой интерес представляют спектры излучения и поглощения кристаллических и однородных жидких соединений, выделенных из масляной фракции норийской нефти сотрудниками Института химии АН Груз ССР.

Исследованные кристаллические соединения характеризуются высокой температурой плавления, большим молекулярным весом и достаточно ярко люминесцируют в видимой области. Характеристики этих образцов приведены в таблице*.

Более подробно физико-химические свойства, а также методика выделения этих соединений изложены в работе Меликадзе [2].

На основании проведенных исследований оказалось возможным сделать определенные заключения о химической природе исследованных веществ.

Исследование спектров люминесценции производилось на спектрографе ИСП-51 с фотоэлектрическим приемным устройством ПС-382. Для получения кривых распределения энергии излучения по длинам волн установка была проградуирована при помощи эталонной лампы с известным распределением энергии. Более коротковолновые полосы излучения регистрировались фотографическим методом [1].

Исследованные вещества люминесцируют не только в растворах, но и в кристаллическом состоянии. Поэтому были исследованы спектры излучения в различных агрегатных состояниях и при различных температурах. Кроме того, изучались также спектры поглощения растворов этих веществ.

* Автор выражает глубокую благодарность Л. Д. Меликадзе за предоставленные вещества.

При понижении температуры до температуры жидкого азота полосы спектров флуоресценции исследованных соединений становятся резкими. Кроме того, при низкой температуре все образцы кристаллических веществ обладают, помимо кратковременного свечения, длительным свечением — фосфоресценцией, спектры которой сильно сдвинуты по отношению к спектрам флуоресценции кристаллической фазы и растворов в сторону длинных волн.

Некоторые свойства исследованных кристаллических веществ, выделенных из нефти

№ образца	Выделенные кристаллические продукты	Температура плавления, °C	Молекулярный вес
1	Белое крист. вещество	235	299
2	Белое крист. вещество	199	316
3	Слабо-желтое крист. вещество	260	—
4	Желтое крист. вещество	290—292	460

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции образца № 1 в кристаллическом состоянии (кривая *1*) и в растворе (эфир+этиловый спирт) (кривая *2*), а также спектры фосфоресценции раствора (кривая *3*). Характерные пики полос спектра флуоресценции у этого соединения в кристаллическом состоянии расположены при 398, 418,5, 445, 487, 523 mμ (кривая *1*), а в растворах при 342,5, 347, 352, 361,5, 372,5, 382, 394, 404,5, 429 mμ (кривая *2*).

При сравнении выявленных полос флуоресценции с полосами ароматических соединений было установлено, что все интенсивные полосы образца № 1 (361,5, 382,5, 405 mμ) совпадают с соответствующими полосами

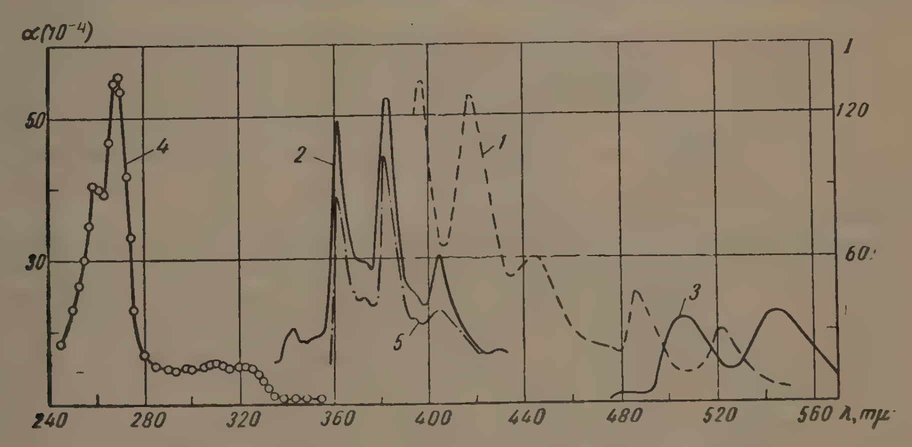


Рис. 1. Спектры образца № 1: *1* — флуоресценция кристалла, *2* — флуоресценция раствора, *3* — фосфоресценция раствора, *4* — поглощение кристалла, *5* — спектр флуоресценции раствора хризена; по оси ординат слева — коэффициент поглощения α, справа — относительная интенсивность люминесценции

флуоресценции хризена (362, 381, 404 mμ) в растворах [3] (кривая *5*), но по отношению к полосам последнего несколько смещены в длинноволновую область. Вероятно, это небольшое смещение полос образца № 1 по отношению к полосам хризена вызывается замещающей группой атомов, имеющейся в структуре молекулы образца № 1.

К аналогичному выводу приводит сопоставление полос фосфоресценции образца № 1 с полосами фосфоресценции хризена, исследованного Льюисом и Каша [4]. По форме спектры совпадают, но на кривой образца № 1, в отличие от хризена, отсутствуют слабые полосы. По-видимому,

здесь тоже под влиянием замещающей группы, присоединенной к хризену, слабые полосы образца № 1 сливаются в общую полосу, сохраняя внешнюю форму спектра хризена.

Указанные аналитические результаты исследования спектров флуоресценции и фосфоресценции кристаллического образца № 1 были подтверждены и дополнены исследованиями его спектра поглощения в ультрафиолетовой области. Исследование спектра поглощения образца № 1 (рис. 1, кривая *4*) в области 240—360 mμ показало, что в этом диапазоне длин волн он имеет три группы полос: первая — слабо выраженная, длин-

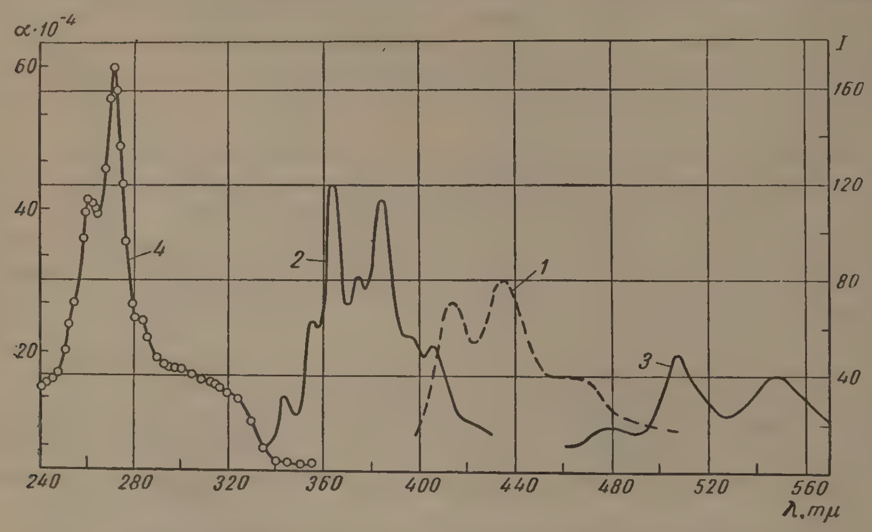


Рис. 2. Спектры образца № 2: *1* — флуоресценция кристалла, *2* — флуоресценция раствора, *3* — фосфоресценция, *4* — спектр поглощения образца № 3. Оси те же, что на рис. 1

коволновая, при 330—360 mμ; вторая при 280—330 mμ, выражена сильнее; затем следуют более сильные характерные полосы поглощения, расположенные в области 240—280 mμ.

Форма кривых спектра поглощения образца № 1 была сравнена со спектрами сложных ароматических соединений. При сравнении со спектрами метилхризенов было установлено, что по положению характерных полос поглощения со спектром образца № 1 ближе всего совпадает спектр 1-метилхризена, исследованный в эфирном растворителе [5, 6].

Все полосы спектра флуоресценции и фосфоресценции образца № 2 с очень небольшим смещением практически совпадают с полосами образца № 1 и распределение интенсивности между полосами у обоих веществ достаточно хорошо сохраняется. Аналогичное сходство наблюдается и в спектрах поглощения указанных двух образцов.

Таким образом, вероятно, образцы № 1 и 2 представляют собой соединение со структурой метилхризена, что подтверждается исследованиями спектров поглощения и люминесценции.

Для выяснения химической природы других кристаллических соединений применялись те же приемы комбинированного исследования спектров люминесценции и поглощения.

На рис. 2 приведены спектры флуоресценции в двух агрегатных состояниях — в кристаллическом (с максимумами при 413, 436,5, 465,5 mμ, кривая *1*) и в растворах (с максимумами полос при 343, 355, 363,5, 374,5, 384,5, 395, 405,5 mμ, кривая *2*), фосфоресценции (480, 507,5, 547 mμ, кривая *3*), а также спектры поглощения (254, 261, 272, 282 mμ, кривая *4*) образца № 3.

Несмотря на то, что полосы спектров флуоресценции, фосфоресценции и поглощения образца № 3 не совпадают с полосами соответствующих спектров предыдущих соединений, в какой-то мере эти спектры сохранили общее сходство со спектрами образцов № 1 и 2. Это обстоятельство указывает на то, что молекулы образца № 3 имеют родственную структуру с соединениями предыдущих молекул.

Действительно, путем сравнения спектров поглощения было установлено, что поглощение образца № 3 напоминает поглощение 3,4-бензофенантрена [5]. Этот вывод подтверждается также при сравнении спектра флуоресценции раствора образца № 3 с конденсированными соединения-

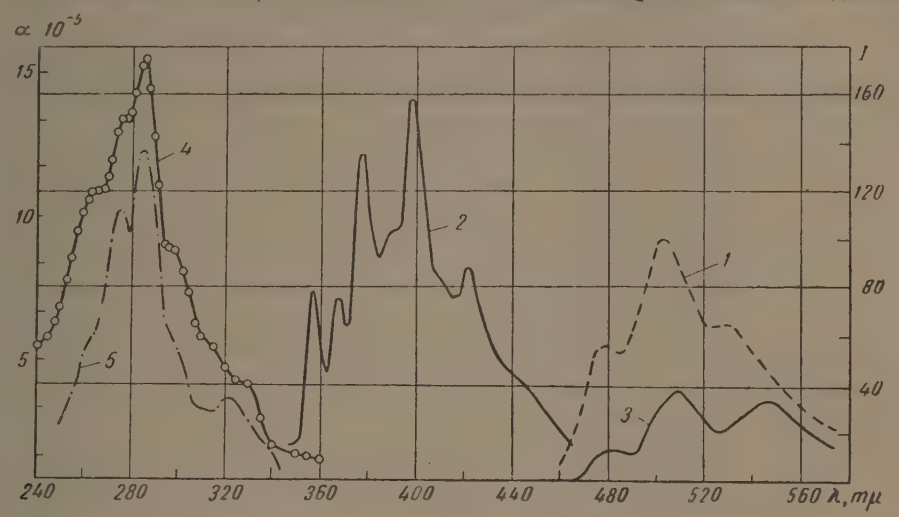


Рис. 3. Спектры образца № 4: *1* — флуоресценция кристалла, *2* — флуоресценция раствора, *3* — фосфоресценция, *4* — поглощение, *5* — спектр поглощения 2,9-диметил-3,4-бензофенантрена. Оси те же, что на рис. 1.

ми родственного типа. Желтоватые кристаллы образца № 4 ярко люминесцируют желтым цветом с зеленоватым оттенком. На рис. 3 приведены спектры флуоресценции образца № 4: кристалла (478,5, 505, 529 mμ кривая *1*), раствора (356,5, 367, 377, 390, 398, 410, 417, 421,5 mμ кривая *2*), спектры фосфоресценции (482, 504, 509, 546 mμ, кирвая *3*), а также спектры поглощения (263,5, 275, 285,5, 298, 315, 330 mμ, кривая *4*).

При сопоставлении интенсивных полос спектра поглощения образца № 4 со спектрами индивидуальных соединений было установлено, что они сходны с полосами 2,9-диметил-3,4бензофенантрена (кривая *5*) [7].

Аналогия в форме кривых спектра флуоресценции образца № 4 и предыдущих трех соединений, а также проявление основных резких характерных полос в длинноволновой части спектра подтверждают вывод, сделанный на основании изучения спектров поглощения: молекула образца № 4 содержит, кроме кольца бензофенатрена, замещенные группы атомов.

Несмотря на то, что все жидкие образцы являются продуктами масляной фракции нефти и выделены теми методами, которыми были получены кристаллические соединения, спектры люминесценции этих соединений выражены диффузно и при комнатной температуре, и при температуре жидкого азота. Это вызывает дополнительные трудности при определении природы этих соединений.

Таким образом, исследование показало, что тщательное хроматографическое разделение и затем изучение спектров поглощения, флуоресценции и фосфоресценции высокомолекулярных углеводородов нефти

является одним из наиболее перспективных методов определения природы сложных ароматических соединений масляной фракции нефти.

В заключение автор приносит искреннюю благодарность В. Л. Левшину за руководство настоящей работой.

Цитированная литература

1. Мамедов Х. И., Материалы IV Всесоюзного совещания по люминесценции, Изд. АН БССР, Минск, 1956.
2. Меликадзе Л. Д., Злиава Т. А., Ж. прикл. химии, 29, 1083 (1956).
3. Schoental R., Scott J., J. Amer. chem. Soc., L51, 1683 (1949).
4. Lewis G. N., Kasha M., J. Amer. chem. Soc., 66, 2100 (1944).
5. Klevens H. B., Platt J. R., J. chem. phys., 5, 470 (1949).
6. Holiday E. R., Jope E. M., Spectrochimica Acta, 4 (2), 157 (1950).
7. Fridel R., Orchin M., Ultraviolet spectra of Aromatic Compounds.— N.-Y., 1951.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Л. Т. КАНТАРДЖЯН

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ УРАНИНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH РАСТВОРА

Исследованию спектров поглощения и люминесценции, выхода, процессов тушения, свойств поляризации, закона затухания флуоресцеина и уранина в различных средах посвящен ряд работ Вавилова, Левшина, их сотрудников и других авторов [1—5].

В работах [6—9] исследовалось влияние pH на спектры поглощения и люминесценции для ряда органических соединений. Для большинства из них установлено закономерное изменение спектров поглощения и люминесценции в зависимости от pH. В работах [6, 10, 11] исследовалось влияние pH на спектры поглощения и люминесценции флуоресцеина. В растворах флуоресцеина не наблюдается строгой непрерывности в изменениях спектров абсорбции и флуоресценции с изменением pH [12]. Левшин полагает [13], что происходит образование отрицательных ионов флуоресцеина в щелочных растворах и положительных — в кислых. Структурные формулы ионов флуоресцеина известны [13, 14].

Настоящая работа имела целью выяснить влияние pH раствора на форму спектра люминесценции уранина. Объектами исследования были борные перлы, активированные уранином, и спиртовые, глицериновые, водные растворы уранина с различными значениями pH.

Изменение pH достигалось прибавлением кислоты или щелочи к растворителю, после чего в нем растворялось необходимое количество красителя и производилось определение pH полученного раствора при помощи pH-метра со стеклянным электродом*. Измерения показали, что pH раствора уранина всегда больше pH растворителя. Увеличение концентрации красителя также приводит к повышению pH, так, например, у водного раствора уранина при концентрации $c = 10^{-5}$ г мл$^{-1}$, pH = 5,3, а при $c = 10^{-3}$ г мл$^{-1}$ pH = 6,9. Спектры люминесценции снимались фотоэлектрическим методом [15], возбуждение производилось линией ртути $\lambda = 365$ mμ, выделяемой фильтром UG-1. Концентрация и толщина исследуемого слоя были выбраны такими, при которых реабсорбция почти полностью отсутствовала.

На рис. 1 первые восемь спектров представляют собой спектры люминесценции водных растворов уранина при концентрации $c = 10^{-5}$ г мл$^{-1}$ для различных значений pH. У всех спектров наблюдаются два максимума: $\lambda_{кор} = 515$ mμ и $\lambda_{дл} = 550$ mμ. Для сравнения на рис. 1 приведены спектры *9* и *10*, полученные Галаниным [4] и Орндорфом [16]. Из рисунка видно, что максимумы этих спектров достаточно хорошо совпадают с максимумом $\lambda_{кор}$ спектров *1—8*.

При переходе от кислого раствора к щелочному вид спектра меняется. Сильному изменению подвергается интенсивность полосы с максимумом $\lambda_{кор} = 515$ mμ, в то время как слабо выраженная полоса с максимумом $\lambda_{дл} = 550$ mμ почти не изменяется. Изменения в основном сводятся к

---

* Измерения pH выполнены В. С. Адамовым, которому автор выражает свою благодарность.

уменьшению интенсивности максимума полосы $\lambda_{кор} = 515$ mμ и некоторому уширению спектра при переходе от щелочного раствора к кислому. При этом не наблюдается никакого сдвига максимумов коротковолновой и длинноволновой полос. При pH < 2 в спектре появляется новая полоса со слабо выраженным максимумом при 475 mμ (рис. 1, спектр *1*).

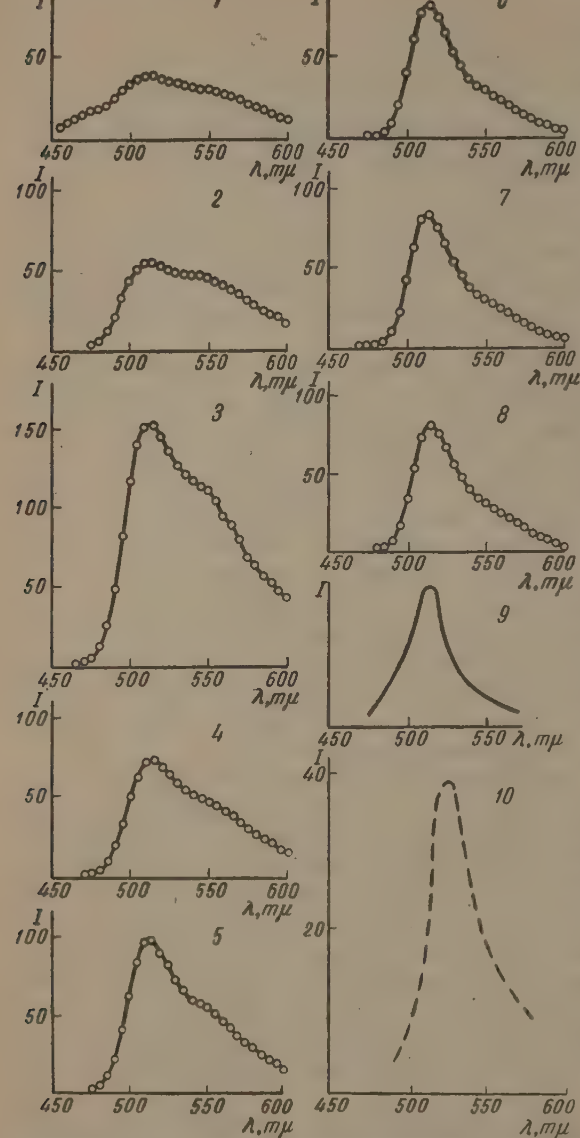


Рис. 1. *1—8* — спектры люминесценции растворов уранина (концентрация $c = 10^{-5}$ г мл$^{-1}$) с различными значениями pH (*1* — pH < 2,0; *2* — pH = 3,1; *3* — pH = 4,5; *4* — pH = 5,0; *5* — pH = 5,3; *6* — pH = 8,0; *7* — pH > 12; *8* — pH > 12); *9* — спектр люминесценции раствора уранина по Галанину [4]; *10* — то же по Орндорфу [16]

В таблице приведены значения отношений интенсивностей максимумов полос $I_{\lambda_{кор}}/I_{\lambda_{дл}}$ в зависимости от pH. Рассмотрение данных таблицы показывает, что с увеличением pH раствора от 3,1 до 8,0 наблюдается рост отношений $I_{\lambda_{кор}}/I_{\lambda_{дл}}$. Это отношение не изменяется при значениях pH меньше 3,1 и больше 8,0. Наблюдаемое увеличение отношения $I_{\lambda_{кор}}/I_{\lambda_{дл}}$ с ростом pH от 3,1 до 8,0, очевидно, можно объяснить одновременным существованием как в щелочных, так и в кислых растворах двух типов люминесцирующих частиц, относительное число которых изменяется с изменением pH. Следовательно, свечение раствора уранина (Na-флуоресцеин) складывается из свечений двух различных типов частиц. Известно, что в случае флуоресцеина они представляют собой отрицательные и положительные ионы и что интенсивность свечения первых сильнее вторых [17]. В растворах уранина одним из типов люминесцирующих частиц являются отрицательные ионы, тождественные отрицательным ионам флуоресцеина. Второй же тип частиц отождествить положительным ионам флуоресцеина пока нет оснований, однако в дальнейшем изложении мы их будем условно называть положительными ионами.

Если допустить существование в щелочных растворах только отрицательных ионов, а в кислых — только положительных [5], то появление в спектре новой полосы с максимумом при $\lambda = 475$ mμ при увеличении кислотности раствора нельзя объяснить. Эта полоса должна быть приписана положительным ионам, поскольку по мере уменьшения pH наблюдаются

уширение полосы и появление новой полосы при pH<2. Очевидно, нейтральная молекула флуоресцеина или уранина может диссоциировать при любых значениях pH раствора на отрицательный и положительный ионы с различной вероятностью.

Спектр люминесценции уранина в борном перле отличается от спектров растворов уранина в глицерине, спирте и в воде; последние же между собой очень схожи по положению максимумов полос (рис. 2, спектры *3—6*). В спектре борного перла, активированного уранином (рис. 2, спектр *1*), длинноволновая полоса с максимумом $\lambda_{дл} = 550$ mμ по-прежнему присутствует, коротковолновая же полоса с максимумом $\lambda_{кор} = 515$ mμ становится едва заметной и появляется новая сильная полоса с максимумом $\lambda = 472$ mμ, отсутствующая в спектрах всех растворов с pH > 2. Однако в спектрах растворов с pH < 2 существует слабо выраженная полоса с максимумом при 475 mμ (рис. 1, спектр *1*). Очевидно, в борном перле, как и в растворах с pH < 2, преобладают положительные ионы, поэтому естественно приписать последним полосу с максимумом $\lambda = 472 - 475$ mμ. Причина усиления названной полосы при переходе от растворов с pH < 2 к борному перлу не совсем понятна, хотя и не исключена возможность влияния жесткости среды. Не вызывает сомнения существование в борном перле и некоторого количества отрицательных ионов, поскольку в спектре люминесценции борного перла наблюдается полоса с максимумом при 515 mμ, которая сильно выражена в спектрах щелочных растворов, и поэтому она была приписана от-

Раствор уранина (концентрация $c = 10^{-5}$ г мл$^{-1}$) с различными значениями pH

Среда	Концентрация раствора в % вес.	pH	$\frac{I_{\lambda_{кор}}}{I_{\lambda_{дл}}}$
HNO_3	5	$<2,0$*	1,2
Борная кислота	5	3,1	1,2
» »	1	4,5	1,4
» »	0,1	5,0	1,6
Вода	—	5,3	1,8
$NaHCO_3$	1	8,0	2,6
NaOH	1	$>12,0$*	2,7
NaOH	10	$>12,0$*	2,6

*pH-метр позволял проводить измерения в интервале изменений pH от 2 до 12 включительно.

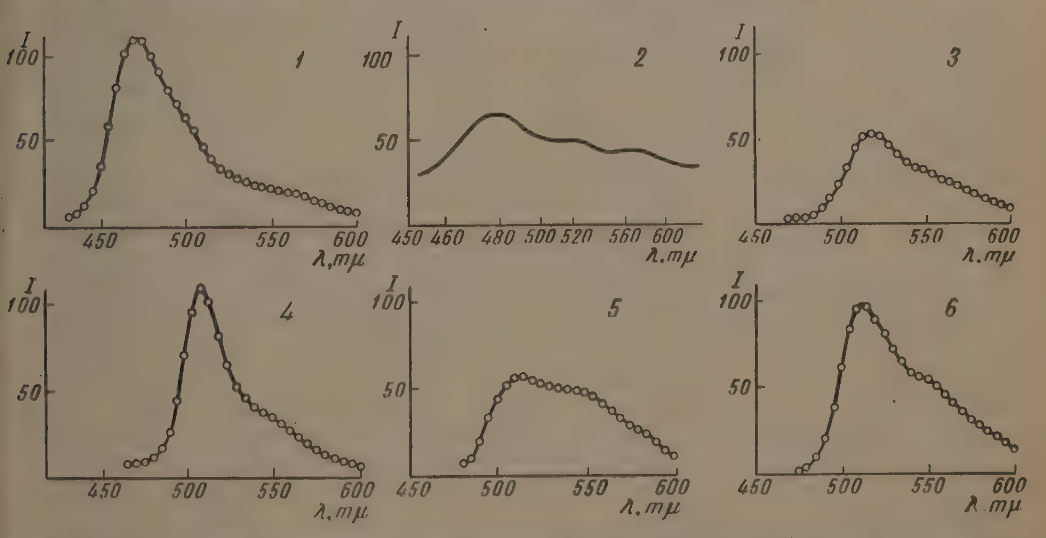


Рис. 2. *1* — спектр люминесценции уранина в борном перле (концентрация $c = 10^{-5}$ г г$^{-1}$); *2* — спектр фосфоресценции уранина в борном перле (по Льюису [5]); *3* — спектр люминесценции уранина в глицерине (концентрация $c = 10^{-5}$ г мл$^{-1}$) при комнатной температуре; *4* — то же при $t^{\circ} = -32^{\circ}$ C; *5* — спектр люминесценции уранина в спирте (концентрация $c = 10^{-5}$ г мл$^{-1}$); *6* — то же в воде при той же концентрации

рицательным ионам (рис. 1, спектры *6—8* и рис. 2, спектр *1*). Существование трех полос в спектре люминесценции уранина в борном перле более отчетливо проявляется в спектре фосфоресценции (рис. 2, спектр *2*) [5]. В спектрах фосфоресценции, соответствующих разным стадиям затухания, приведенных в работе [18], также отчетливо видны три полосы, из которых коротковолновая затухает быстрее.

Каждой полосе, очевидно, соответствует определенный электронный уровень. Предположение об одновременном существовании положительных и отрицательных ионов в борном перле, вероятно, позволяет флуоресценцию каждого иона связать с переходами, происходящими с двух различных флуоресцентных уровней, фосфоресценцию же с метастабильного уровня каждого типа частиц — согласно схеме Яблонского [19]. Неодинаковая скорость затухания коротковолновой и длинноволновой полос спектра фосфоресценции [18] также говорит в пользу существования двух типов люминесцирующих частиц.

Автор выражает свою глубокую благодарность В. Л. Левшину, под руководством которого выполнена основная часть настоящей работы, а также А. Т. Вартаняну за обсуждение результатов и критические замечания.

Цитированная литература

1. Вавилов С. И., Z. Phys., **31**, 750 (1925); Z. Phys., **22**, 266 (1924); Z. Phys., **32**, 721 (1925); Z. Phys., **53**, 665 (1929).
2. Винокуров Л. А., Левшин В. Л., Ж. физ. химии, **8**, 181 (1936).
3. Свешников Б. Я., Диссертация, ФИАН, 1951.
4. Галанин М. Д., Тр. ФИАН, **5**, 339 (1950).
5. Lewis G., Lipkin D., Magel T., J. Amer. Chem. Soc., **63**, 3005 (1941).
6. Константинова-Шлезингер М. А., Тр. ФИАН, **2**, 7 (1942).
7. Левшин Л. В., Докл. АН СССР, **108**, 228 (1956); Хованский А. П., Оптика и спектроскопия, **2**, 747 (1957).
8. Craig D., Short L., J. Chem. Soc., 419 (1945).
9. Turnbull N., J. Chem. Soc., 441 (1945).
10. Левшин В. Л., Певунова О. А., Тр. ФИАН, **1**, 38 (1937).
11. Batscha B., Chem. Ber., **59**, 311 (1926).
12. Константинова-Шлезингер М. А., Люминесцентный анализ.—Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
13. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ,— ГИТТЛ, М.— Л., 1951.
14. Прингсхейм П. и Фогель М., Люминесценция жидких и твердых тел.— ИЛ, М., 1948.
15. Кантарджян Л. Т., Оптика и спектроскопия, **2**, 378 (1957).
16. Orndorff W. R., Gibbs R. C., Shapiro C. V., J. Amer. Chem. Soc., **50**, 819 (1928).
17. Прингсгейм П., Флуоресценция и фосфоресценция,— ИЛ, М., 1951.
18. Халуповский М. Д., Оптика и спектроскопия, **3**, 385 (1957).
19. Jablonski A., Nature, **131**, 839 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Б. А. ПЯТНИЦКИЙ

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРОВ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО КИСЛОРОДА

Спектры фосфоресценции ароматических соединений при низких температурах состоят из полос различной интенсивности и имеют колебательную структуру [1, 2, 3]. Полосы в спектрах фосфоресценции обусловлены переходом молекул с возбужденного метастабильного уровня к различным колебательным уровням основного состояния. Как показал Теренин [4], метастабильное состояние органической молекулы есть триплетное состояние, свойственное бензольному ядру всех ароматических соединений.

В настоящей работе исследованы спектры фосфоресценции бензойной [C_6H_5COOH], фталевой [$C_6H_4(COOH)_2$] и салициловой [$C_6H_4COOH(OH)$] кислот, взятых в кристаллическом состоянии, в водном и спиртовом растворах. Данное исследование является продолжением и расширением предыдущей работы автора [3]. Некоторые данные о спектрах фосфоресценции спиртовых растворов бензойной и салициловой кислот приведены также в работе Ковальского [5], в которой колебательная структура спектров не рассматривалась.

Для возбуждения фосфоресценции применялась ртутная лампа ПРК-2. Фотографирование спектров производилось трехпризменным стеклянным спектрографом ИСП-51 (1 : 2,3) со щелью 0,04 мм. Исследуемые препараты помещались в металлические сосудики специальной конструкции [6], охлаждаемые жидким кислородом. Микрофотометрирование спектрограмм производилось микрофотометром МФ-2. На рис. 1, 2, 3 приведены микрофотограммы спектров фосфоресценции бензойной, фталевой и салициловой кислот соответственно в кристаллическом состоянии (*I*), в водном (*II*) и в спиртовом (*III*) растворах 0,05 молярной концентрации. Определение длин волн максимумов полос производилось путем интерполяции по формуле Гартмана между линиями спектра ртути.

Рассматривая микрофотограммы, мы видим, что спектры состоят из узких полос с максимумами, отмеченными номерами *1*, *2*, *3* и т. д. Узкие полосы объединяются в определенные группы, которые образуют широкие полосы со сложной структурой. Эти широкие полосы, состоящие из узких компонент, мы будем называть основными полосами.

Б е н з о й н а я к и с л о т а. Спектр фосфоресценции бензойной кислоты в кристаллическом состоянии (рис. 1, *I*) состоит из шести полос, не распадающихся на компоненты, и простирается в фиолетовой и синей областях спектра от $\lambda = 4058$ Å до $\lambda = 4932$ Å.

Свечение фосфоресценции кристаллической бензойной кислоты фиолетовое. В водном растворе (рис. 1, *II*) свечение фосфоресценции переходит в синее. Спектр начинается с длины волны $\lambda = 4182$ Å и пр стирается в зеленую область спектра до $\lambda = 5461$ Å. Спектр имеет пять основых полос, которые разделяются на компоненты, дающие 23 отдельных максимума.

В спиртовом растворе (рис. 1, *III*) свечение фиолетовое и спектр фосфоресценции простирается от $\lambda = 4051$ Å до $\lambda = 4943$ Å. Спектр имеет две

основные полосы, которые разделяются на компоненты, дающие 10 максимумов.

Фталевая кислота. Замещение второго атома водорода в кольце бензола карбоксильной группой существенно влияет на спектр

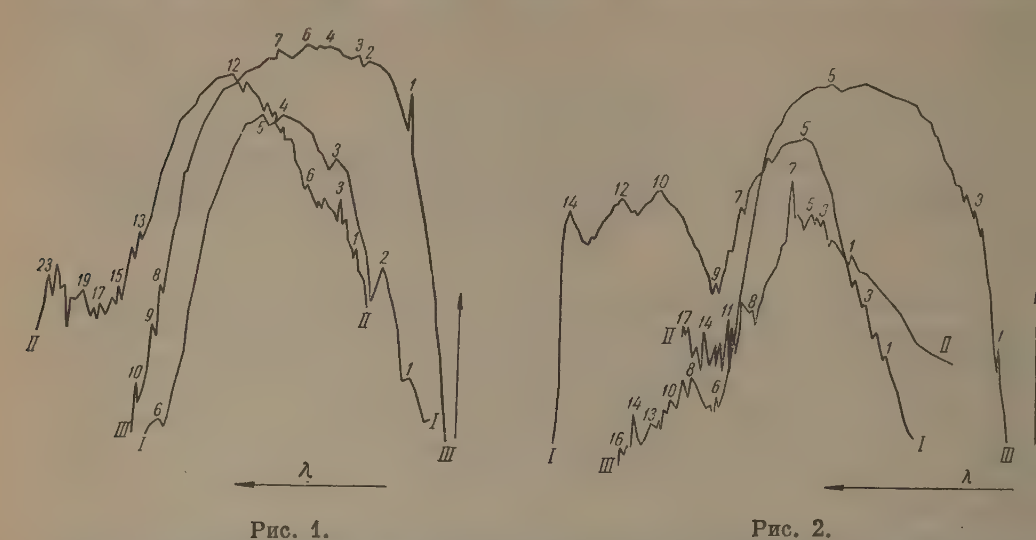


Рис. 1. **Рис. 2.**

Рис. 1. Микрофотограммы спектров фосфоресценции бензойной кислоты в кристаллическом состоянии (*I*), в водном растворе (*II*) и в спиртовом растворе (*III*). Ось ординат *I* — почеренение фотопленки

Рис. 2. Микрофотограммы спектров фосфоресценции фталевой кислоты в кристаллическом состоянии (*I*), в водном растворе (*II*) и в спиртовом растворе (*III*). Ось ординат *I* — почернение фотопленки

фосфоресценции кристаллического состояния. Спектр фосфоресценции кристаллической фталевой кислоты (рис. 2, *I*) резко сдвигается в сторону длинных волн, по сравнению со спектром кристаллической бензойной кислоты. Свечение фосфоресценции желтовато-зеленое. Спектр простирается от $\lambda = 4345$ Å до $\lambda = 6918$ Å и имеет четыре основные полосы.

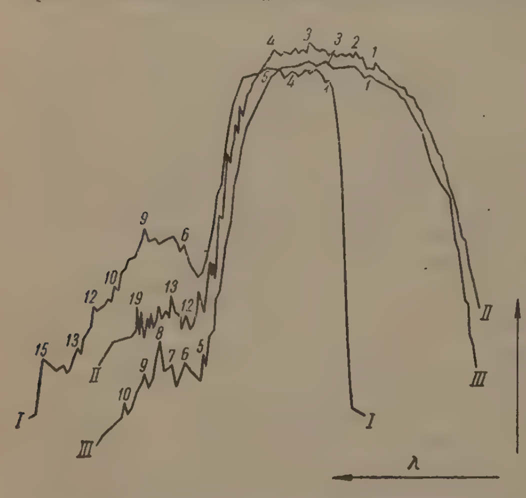


Рис. 3. Микрофотограммы спектров фосфоресценции салициловой кислоты в кристаллическом состоянии (*I*), в водном растворе (*II*) и в спиртовом растворе (*III*). Ось ординат — почернение фотопленки

Спектр фосфоресценции водного раствора фталевой кислоты (рис. 2, *II*) начинается также в синей области и простирается в зеленую, но не так далеко, как спектр в кристаллическом состоянии. Спектр начинается от $\lambda = 4218$ Å и доходит до $\lambda = 5294$ Å. Свечение фосфоресценции голубое. Спектр имеет три основные полосы, разделяющиеся на 17 компонент.

Спектр фосфоресценции спиртового раствора фталевой кислоты (рис. 2, *III*) отличается от спектров кристаллической и растворенной в воде кислоты тем, что начало спектра сдвинуто в сторону коротких волн, но сохраняется и зелено-желтая область спектра. Свечение фосфоресценции сине-голубое. Спектр простирается от $\lambda = 4073$ Å до

$\lambda = 5983$ Å и состоит из четырех основных полос, разделяющихся на 16 компонент.

Салициловая кислота. Свечение фосфоресценции салициловой кислоты в кристаллическом состоянии голубовато-зеленое. Спектр фосфоресценции (рис. 3, *I*), так же как и спектр фталевой кислоты (рис. 2, *I*), начинается в синей области и простирается в красную область. Начало спектра еще больше смещено в сторону длинных волн по сравнению со спектром фталевой кислоты. Спектр простирается от $\lambda = 4420$ Å до $\lambda = 6548$ Å и состоит из трех основных полос, разделяющихся на 15 компонент.

Спектры фосфоресценции водного и спиртового растворов салициловой кислоты сходны между собой и сдвинуты в сторону коротких волн по сравнению с кристаллическим состоянием. Спектр фосфоресценции водного раствора (рис. 3, *II*) простирается от $\lambda = 4078$ Å до $\lambda = 5437$ Å. Спектр состоит из трех основных полос, разделяющихся на 19 компонент. Свечение фосфоресценции синее. Спектр фосфоресценции спиртового раствора (рис. 3, *III*) простирается от $\lambda = 4097$ Å до $\lambda = 5659$ Å. Он состоит из трех основных полос, имеющих 10 компонент.

На основе анализа микрофотограмм можно прийти к следующим общим заключениям о спектрах ароматических кислот. Основные широкие полосы особенно отчетливо выражены в спектрах фосфоресценции кристаллических кислот. В спектрах водных и спиртовых растворов основные полосы выступают менее отчетливо и имеют много узких компонент. Особенно много узких компонент проявляется в водных растворах. У всех спектров основные полосы коротковолновой части спектра менее расщепляются на компоненты, чем длинноволновые. У всех спектров коротковолновые полосы являются широкими и сильными, а длинноволновые — слабее; особенно значительное ослабление длинноволновых полос наблюдается в растворах. Характер и число полос в спектрах фосфоресценции ароматических кислот при низкой температуре зависят от молекулярной и кристаллической структуры, а также от растворителя.

Приношу благодарность Т. Я. Сёре и С. О. Голубу за любезное предоставление микрофотометра, а также Н. А. Орловской за помощь в работе.

Цитированная литература

1. Дикун П. П., Свешников Б. Я., Ж. эксперим. и теор. физ., 19, 11, 1000 (1949).
2. Ильина А. А., Шпольский Э. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 15, 585 (1951).
3. Пятницкий Б. А., Докл. АН СССР, 109, 503 (1956).
4. Теренин А. Н., Acta Physicochim. URSS, 18, 210 (1943); Ж. физ. химии, 18, 1—2 (1944); Фотохимия красителей.— Изд. АН СССР, 1947.
5. Kowalski I., Phys. Z., 12, 956 (1911).
6. Пятницкий Б. А., Докл. АН СССР, 57, 771 (1947).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ Б. А. ПЯТНИЦКОГО

П. А. Т е п л я к о в — Мною были изучены при температуре жидкого кислорода спектры фосфоресценции *п*-аминобензойной, антраниловой, сульфобензойной кислот в этиловом спирте, ацетоне и диэтиловом эфире. Кроме того, были изучены фосфоресценции пара- и орто-бромбензойной кислот в спирте и эфире. Во всех случаях удалось установить отчетливо выраженную колебательную структуру, построить для каждого раствора схему образования спектра фосфоресценции.

Спектры растворов исследованных ароматических кислот описываются с помощью небольшого набора колебаний 1600, 1187, 992, 685 (или 720), 324 (или 315) $см^{-1}$.

Частота максимумов полос в спектрах удовлетворяют формуле

$$\nu = \nu_0 - n_1 \cdot 992 \text{ см}^{-1} - n_2 \cdot 1600 \text{ см}^{-1} - n_3 \cdot 1187 \text{ см}^{-1}.$$

Спектры фосфоресценции растворов двух пар изомеров (аминобензойная и бромбензойная кислоты) имеют общие черты в наборе колебательных частот, в схемах образования спектров и в том, что ряд максимумов полос соответствует одним и тем же длинам волн.

Изменение растворителя мало влияет на положение максимумов полос. От растворителей зависит характер спектра, а именно: распределение интенсивности и число максимумов полос. Часто в одном растворителе обнаруживаются одни максимумы, а в другом растворителе — другие отдельные максимумы.

Изучение спектра каждой ароматической кислоты в различных растворителях дополняет экспериментальные результаты.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

В. К. ДВОРОВЕНКО

ЗАТУХАНИЕ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ЦЕМЕНТНЫХ И ОРГАНООКСИДНЫХ ФОСФОРОВ

Цементные фосфоры являются одной из наименее изученных групп органолюминофоров. Свешников и Петров [1], исследовавшие затухание фенантрена в цементе, в полулогарифмических координатах получали прямую линию с едва заметным изломом. В работе Ястребова [2] по затуханию карбазола в цементе получена плавная кривая, ход которой автор объясняет наложением на экспоненциальное послесвечение дополнительного свечения, обусловленного рекомбинацией ионизованных центров, образовавшихся в фосфоре в процессе возбуждения. Травничеком [3] указывалось на зависимость интенсивности и длительности фосфоресценции от характера термической обработки люминофоров.

Можно предположить, что изменение структуры основы фосфора и связей молекул активатора, обусловленное различными режимами термической обработки препарата, может оказывать существенное влияние и на кинетику высвечивания запасенной в фосфоре световой суммы.

Для выяснения этого вопроса нами было исследовано затухание цементных и органооксидных [4] люминофоров. Исследование было проведено в трех направлениях.

1. Затухание фосфоресценции цементного фосфора, активированного терефталевой кислотой при варьировании способов изготовления препарата и условий его возбуждения.

2. Затухание фосфоресценции в цементе 12 других активаторов (8 ароматических кислот, 2 фенола, карбазол, фенантрен).

3. Попытки упростить состав основы показали возможность получения люминофоров путем внедрения исследуемых активаторов в окислы Mg, Ca, Sr, Ba; исследовано затухание этих люминофоров.

Измерение интенсивности свечения производилось фотоэлектрическим методом [5]. Цементные фосфоры изготовлялись по методу Травничека [3], способ приготовления органооксидных люминофоров описан в [4].

Затухание фосфоресценции цементного фосфора, активированного терефталевой кислотой, было исследовано при температурах: 90°, 72°, 51°, 26°, 18° и —180°С и при трех различных интенсивностях возбуждающего света. Концентрация активатора варьировалась от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ г г$^{-1}$.

Во всех случаях было установлено: 1. Затухание фосфоресценции не может быть выражено при помощи экспоненциального закона. Начальные стадии свечения затухают с большей скоростью, чем далекие. 2. При изменении температуры препарата, концентрации активатора и интенсивности возбуждающего света константа затухания дальних стадий фосфоресценции является более стабильной, чем константа затухания начальных стадий [5].

На рис. 1 кривые *1—4* представляют затухание терефталевой кислоты в цементе (температура комнатная, концентрация $2 \cdot 10^{-4}$ г г$^{-1}$), подвергнутого при изготовлении нагреванию до достижения 60°, 80°, 110° и 130°С. Кривые *5—16* соответствуют препаратам, которые дополнительно прокаливались при 130°С в течение различного времени: от 10 мин. до 14 час. Проведенное взвешивание показало, что в интервале *OA*, где происходит быстрый рост начальной интенсивности свечения, люминофор

теряет около 90% взятой при его изготовлении воды. В интервале *AD* количество воды в препарате изменяется очень незначительно, а начальная интенсивность фосфоресценции сначала медленно растет и, достигнув

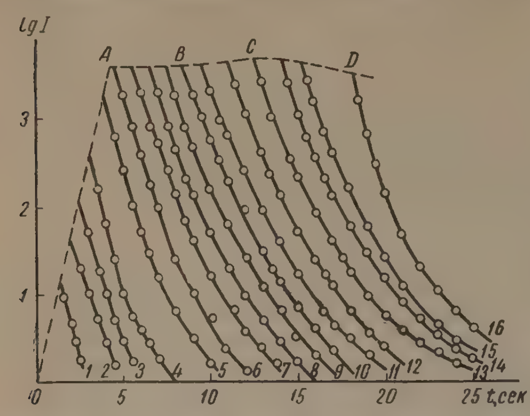


Рис. 1. Затухание терефталевой кислоты в MgOCl при изменении термообработки (кривые произвольно смещены по оси абсцисс). Кривые соответствуют нагреванию препарата: *1* — до 60°, *2* — до 80°, *3* — 110°, *4* — до 130°. Остальные препараты нагревались до 130° и выдерживались при этой температуре в течение: *5* — 10 мин, *6*—20 мин, *7*—40 мин, *8*—60 мин, *9*—8 мин, *10* —100 мин, *11*—2 часа, *12*—2,5 часа, *13*—3 часа, *14*—6 час, *15*—8 час, *16*— 14 час

максимума после 3—3,5 час. прокаливания, начинает падать. При этом скорость затухания начальных стадий фосфоресценции изменяется очень незначительно, однако в такой же последовательности.

Увеличение длительности свечения и световой суммы и связанная с этим постепенная деформация кривой затухания, от экспоненты до плавной кривой, происходит главным образом за счет постепенного уменьшения скорости затухания дальних стадий высвечивания. Скорость охлаждения препарата на его фосфоресцентные свойства не влияет.

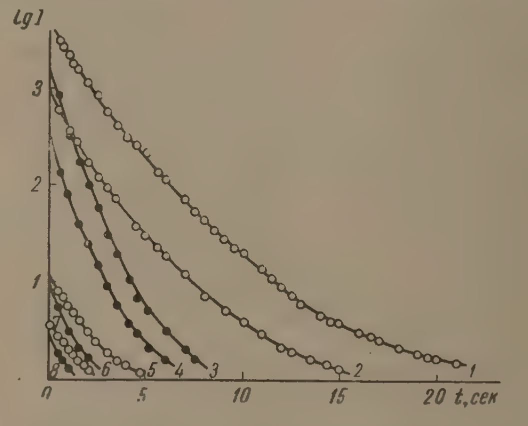


Рис. 2. Затухание парааминобензойной (точки) и ортоаминобензойной (треугольники) кислот: *1* и *3*— в MgOCl, *2* и *4* — в MgO, *5* и *6* — в CaO, *7* и *8* — в BaO

Изменение термообработки не оказывает заметного влияния на форму спектра и положение максимума. Определение отношения интенсивности фосфоресценции к интенсивности суммарного свечения, выполненное для различных участков спектров, позволяет оценить относительный выход фосфоресценции в 7,5—10%.

На рис. 2 представлены кривые затухания двух изомеров пара- и ортоаминобензойной кислот в цементе и окислах магния, кальция и бария. (Температура комнатная, концентрация $2 \cdot 10^{-4}$ г г$^{-1}$, термообработка три часа при 130.)° Для терефталевой кислоты в цементе на рис. 1 соответствующая кривая обозначена *14*.

Для всех 13 исследованных нами органических соединений происходит уменьшение интенсивности и световой суммы при переходе от одной основы к другой в ряде: MgOCl, MgO, CaO, BaO. Скорость затухания при этом тоже уменьшается. Зависимость τ, для начальных стадий свечения, от среды приведена в таблице.

Химическая индивидуальность органических молекул выражается в сохранении формы кривой затухания, характерной для каждого активатора; кроме того, степень изменения интенсивности и длительности свечения при переходе из одной среды в другую обусловливается главным образом составом и строением молекулы активатора. Так, например, при переходе от MgO и CaO начальная интенсивность свечения парааминo-

τ (сек) для начальных стадий свечения

Активатор	Среда			
	MgOCl	MgO	CaO	BaO
Парааминобензойная кислота	3,3	3,3	3,8	4,1
Ортоаминобензойная кислота	1,8	2,0	2,8	3,6
Терефталевая кислота	1,7	2,0	2,0	2,5

бензойной кислоты уменьшается в 75 раз, ортоаминобензойной — в 33 раза, а терефталевой — всего в 2 раза. Получить органооксидные люминофоры на основе BeO нам не удалось. При внедрении органических молекул в окилы следующих элементов щелочноземельной группы интенсивность и длительность свечения последовательно уменьшаются*.

В такой же последовательности происходит увеличение периода решетки и молекулярного объема окислов и гидроокислов этих металлов [6], а также увеличиваются теплота гидратации и прочность связи кристаллизационной воды. Проведенное нами измерение адсорбционной способности окислов по отношению к водным растворам активаторов для MgO, CaO, SrO и BaO дает соответственно соотношения: 1 : 0,67; 0,40 : 0,27. Замена водных растворов активаторов спиртовыми уменьшает интенсивность фосфоресценции примерно в 5—6 раз и немного увеличивает τ.

Можно предположить, что на поверхности микрокристаллов основы происходит агрегация молекул активатора и тем самым концентрационное тушение. Вполне возможно, что вода действует как дезагрегирующий фактор, влияние которого ослабляется в ряде MgO—BeO. С другой стороны, Байлером [7] были получены на основе гидратов окислов, фосфатов и сульфатов щелочноземельной группы безактиваторные люминофоры. Возникновение свечения автор объясняет нарушением кристаллической решетки в результате дегидратации молекул.

Юльс и Мартин [8] полагают, что при фосфоресценции хлоридов щелочей и ряда других веществ роль активатора может играть вода, захватываемая решеткой кристалла.

Ход кривых на рис. 1 и 2, а также различное влияние температуры, концентрации и условий возбуждения на начальные и последующие стадии свечения позволяют сделать предположение, что кроме свечения, обусловленного ассоциатами активатора по мере прокаливания препарата за счет дегидратации, происходит постепенное формирование нового, дополнительного свечения рекомбинационного характера с меньшей начальной интенсивностью и меньшей скоростью затухания. При переходе в ряде MgO—BaO, вследствие уменьшения концентрации молекул и увеличения прочности их связи с основой, происходит ослабление обоих слагаемых наблюдаемого свечения.

В заключение приношу глубокую благодарность Б. А. Пятницкому за руководство работой и В. Л. Левшину и А. Н. Теренину за внимание и ряд ценных указаний.

Цитированная литература

1. Свешников Б. Я., Петров А. А., Докл. АН СССР, **71**, 461 (1950).
2. Ястребов В. А., Докл. АН СССР, **90**, 1015 (1953).
3. Trawniček M., Ann. de Phys, **30**, 224 (1937).
4. Дворовенко В. К., Научн. зап. Одесского педагогического ин-та, 22, 43(1958).
5. Дворовенко В. К., Научн. зап. Одесского педагогического ин-та, 22, 77 (1958).
6. Ормонт Б. Ф., Структура неорганических веществ,— Гостехиздат, М.—Л., стр. 373, 450, 451 (1950).
7. Byler W. H., J. Amer. chem. Soc., **60**, 632 (1938).
8. Ewles J., Martin W. E., Proc. Leeds. Soc., **3**, 557 (1939).

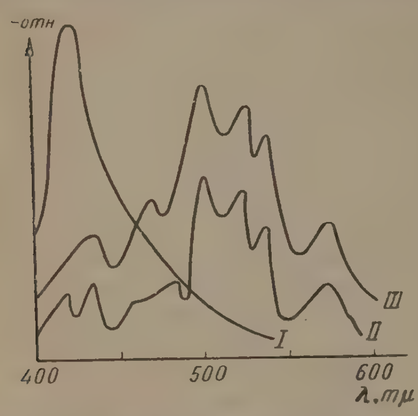
* Здесь, вероятно, сказывается явление морфотропии. Решетка BeO — гексоидальная, остальных окислов — кубическая.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

А. А. ЗУДИН

СПЕКТРЫ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ ФЕНОЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ЖИДКОГО КИСЛОРОДА

Исследования спектров излучения молекул, находящихся в метастабильном состоянии, дают возможность получить многочисленную и разнообразную информацию об энергетических и структурных особенностях молекул [1—10]. В настоящей работе исследовались спектры фосфоресценции замороженных при температуре жидкого кислорода спиртовых растворов пирокатехина, резорцина и гидрохинона. Выбор этих веществ определялся тем, что они, будучи изомерами, представляют собой ряд с закономерно изменяющейся структурой. В работе Пятницкого [7] были изучены законы затухания фосфоресценции и длительность метастабильного состояния. Спектры фенолов не исследовались.



Спектры фосфоресценции замороженных спиртовых растворов гидрохинона (*I*), резорцина (*II*) и пирокатехина (*III*)

В настоящей работе спектры фосфоресценции снимались при помощи установки, состоящей из однодискового фосфороскопа, стеклянного монохроматора МС-III и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-19. Для возбуждения фосфоресценции применялась ртутно-кварцевая лампа ПРК-2. Исследуемые спиртовые растворы находились в кольцеобразном металлическом сосуде, который погружался в жидкий кислород. Спектры фосфоресценции, замороженных спиртовых растворов гидрохинона (*I*), резорцина (*II*) и пирокатехина (*III*) представлены на рисунке.

Из кривых следует, что изомерия влияет на характер спектров фосфоресценции. В случае, если замещающие гидроксильные группы находятся в орто- или метаположениях, спектры имеют ярко выраженную структуру, в случае параположения замещающих групп спектр состоит только из одной полосы с максимумом 427 mμ.

Приношу благодарность Б. А. Пятницкому за руководство работой.

Цитированная литература

1. Kowalski I., Z. Phys., 12, 956 (1911).
2. Kronenberger A., Z. Phys., 63, 494 (1930).
3. Обреимов И. В., Прихотько А. Ф., Памяти Сергея Ивановича Вавилова,—Изд. АН СССР, 1952.
4. Дикун П. П., Свешников Б. Я., Ж. эксперим. и теор. физ., 19, 11, 100 (1949).
5. Ильина А. А., Шпольский Э. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 15, 585 (1951); Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 142 (1951).
6. Пятницкий Б. А., Докл. АН СССР, 109, *3*, 503 (1956).
7. Пятницкий Б. А., Изв. АН СССР. Сер. физ., 15, 5, 597 (1951).
8. Теренин А. Н., Acta Physicochim. URSS, 18, 210 (1943); Ж. физ. химии, 18, 1—2 (1944).
9. Теренин А. Н. Фотохимия красителей.— Изд. АН СССР, 1947.
10. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул, т. 1.— ГИТТЛ, М.—Л., 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Е. Ф. РЯЗАНОВА

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В работе были изучены спектры люминесценции и пропускания двух членов ряда дикарбоновых кислот: глутаровой $HOOC(CH_2)_3COOH$ и гексадекандикарбоновой $HOOC(CH_2)_{16}COOH$ при различных температурах.

Спектры люминесценции получены на спектрографе ИСП-51 при ширине щели 0,02 мм и F объектива камеры в 120 мм. Возбуждение производилось светом лампы ПРК-2 для фосфоресценции без фильтра в течение 20 сек, для флуоресценции через фильтр, пропускающий 366 mμ. При съемке использовалась методика Пятницкого [1]. Спектры пропускания получены на монохроматоре УМ-2. Фотометрирование проводилось на микрофотометре МФ-2. Для проверки совпадения положений максимумов полос спектры фотографировались по 3 раза на различных пленках.

Как видно из приведенных микрофотограмм, спектры в люминесценции [1—3] исследованных соединений имеют ряд заметных максимумов. Для нахождения значений длин волн этих максимумов одновременно на той же пленке фотографировался спектр ртути, и длины волн максимумов вычислялись по формуле Гартмана.

Спектры фотографировались при $t = +20°, -95°$ и $-183°$C. При этих температурах излучение происходит при электронных переходах возбужденной молекулы с нулевого уровня возбужденного состояния к различным колебательным уровням основного состояния.

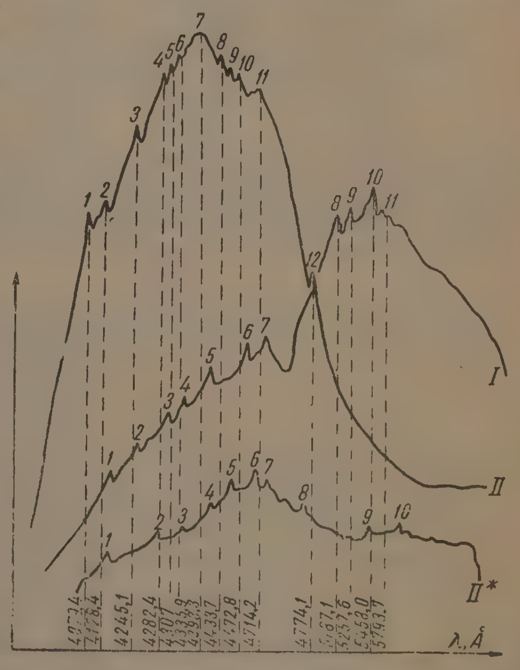


Рис. 1. Микрофотограммы спектров фосфоресценции: *I* — гексадекандикарбоновой кислоты при —183°; *II* и *II* * — глутаровой кислоты при —183 и 95°. Ось ординат — почернение фотопленки

Изученные нами спектры длинноволновой фосфоресценции (рис. 1) лежат полностью в видимой области, так как максимуму спектров в целом при —183° соответствует 5458 Å для гексадекандикарбоновой кислоты и 4398 Å для глутаровой. Значения же длин волн первого максимума, соответственно равные 4138 и 4079 Å, много больше коротковолновой границы видимого спектра. Поэтому мы можем предположить, что частоты первых максимумов длинноволновой полосы спектров фосфорес-

ценции соответствуют переходам О—О. Спектры флуоресценции лежат в пределах от 3954 до 6422 Å (для $HOOC(CH_2)_{16}COOH$ и от 3926 до 6576 Å для ($HOOC(CH_2)_3COOH$) (рис. 2 и 3). Нахождение разностей частот Δν между частотой перехода О—О и всеми последующими частотами элект-

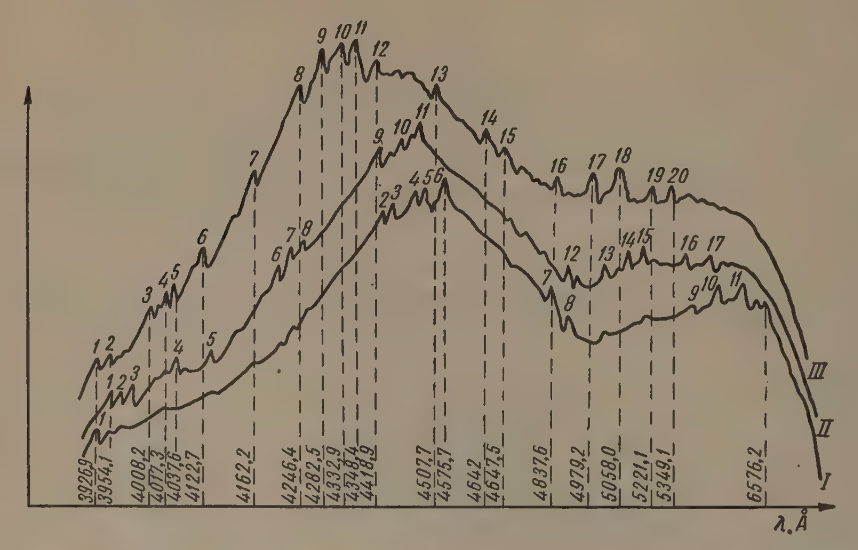


Рис. 2. Микрофотограммы спектров флуоресценции глутаровой кислоты: *I* — при +20°; *II* — при —20°; *III* — при —183°. Ось ординат — почернение фотопленки

ронно-колебательных переходов позволяет найти возможные частоты колебаний молекул. Нами был также проведен анализ Δν между максимумами каждой полосы и всеми последующими [4, 1]. Для этого были

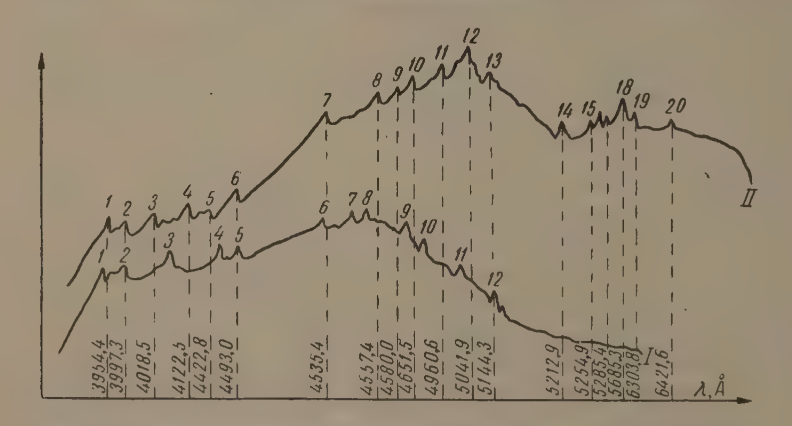


Рис. 3. Микрофотограммы спектров флуоресценции гексадекандикарбоновой кислоты: *I* — при 20°, *II* — при —183°. Ось ординат — почернение фотопленки

использованы спектры флуоресценции и спектры пропускания. Сравнение проявляющихся частот колебаний с частотами в спектрах комбинационного рассеяния [5—7] позволило нам выделить некоторые колебательные частоты, характерные для исследованных соединений. Их значения приведены в табл. 1.

Частоты колебаний спектра комбинационного рассеяния исследуемых кислот приведены в табл. 2.

Таблица 1

Колебательные частоты ν, см⁻¹

Фосфоресценция		Флуоресценция		Спектр пропускания	
—183°	—93°	—183°	+20°	—183°	+20°
Глутаровая кислота					
94	92	80	86	93	
127	123	125	135	120	121
280	287	281	277	260	291
465	460	467	478	430	440
660	680	—	—	660	659
	1072	1068	—	1087	1065
1754	1772	1770	1775	1742	1775
3473	3475	3466	3400	—	—
Гексадекандикарбоновая кислота					
		82	86	92	88
156		147	191	141	182
259		252	248	258	276
492		467	490	444	462
624		662	662	680	699
842		853	854	876	830
1068		1080	1037	1057	1063
1753		1768	1735	1759	1761
2696		2689	2697	2681	2696
3377		3376	3377	—	3372

Сравнивая данные табл. 1 и 2 [8, 7], можно предположить, что некоторые частоты (480, 677, 1744 см⁻¹) характерны для дикарбоновых кислот.

Небольшой набор колебательных частот позволяет интерпретировать спектры фосфоресценции. Для глутаровой кислоты это $\nu^{I} = 280$ см⁻¹; $\nu^{II} = 465$ см⁻¹, $\nu^{III} = 660$ см⁻¹, для гексадекандикарбоновой $\nu^{I} = 259$ см⁻¹, $\nu^{II} = 492$ см⁻¹, $\nu^{III} = 842$ см⁻¹; $\nu^{IV} = 2696$ см⁻¹. Спектры фосфоресценции приведены в табл. 3.

Таблица 2

Частоты колебаний спектра комбинационного рассеяния HOOC=COOH [5, 7], см⁻¹

Кристаллическое состояние	Растворенное состояние
	248
473	480
851	673
	845
1640	1430
1756	1656
	1744

Таким образом, наиболее интенсивно во всех спектрах проявляются частоты колебаний порядка 280, 465, 660 и 842 см⁻¹. Можно предположить, что это не частоты колебаний отдельных связей молекулы, а частоты крутильных колебаний групп HOOC относительно другой группы HOOC. Молекулы имеют трансформу [9] и наличие таких движений вполне вероятно [5, 8]. В спектрах проявляются также колебательные частоты, присущие определенным связям. Частота 1753 см⁻¹ присуща C=O [5, 6, 8], частота 3377 или 3473 колебаниям O—H в группе COOH.

Температура не оказывает заметного влияния на значения частот колебаний, но влияет на положение максимума спектра излучения в целом и на интенсивность длинноволновой части спектра.

В заключение приношу благодарность Б. А. Пятницкому за указание темы исследования и советы при выполнении работы.

Таблица 3

Частоты колебаний спектра фосфоресценции ν, см⁻¹

№ максимумов	ν, $см^{-1}$		Сериальные формулы
	эксперим.	вычисл.	
	Глутаровая кислота		
1	24 513	24 513	$\nu_1 = \nu_0 - 0\nu^{I}$
2	24 225	24 233	$\nu_2 = \nu_0 - 1\nu^{I}$
3	23 580	23 583	$\nu_3 = \nu_0 - 2\nu^{II}$
6	23 063	23 118	$\nu_6 = \nu_0 - 3\nu^{II}$
7	22 759	22 838	$\nu_7 = \nu_0 - 3\nu^{II} - \nu^{I}$
8	22 554	22 558	$\nu_8 = \nu_0 - 3\nu^{II} - 2\nu^{I}$
10	22 357	22 278	$\nu_{10} = \nu_0 - 3\nu^{II} - 3\nu^{I}$
5	23 220	23 193	$\nu_5 = \nu_0 - 2\nu^{III}$
9	22 446	22 533	$\nu_9 = \nu_0 - 3\nu^{III}$
11	21 212	21 213	$\nu_{11} = \nu_0 - 5\nu^{III}$
12	20 946	20 933	$\nu_{12} = \nu_0 - 5\nu^{III} - \nu^{I}$
	Гексадекандикарбоновая кислота		
1	24 163	24 163	$\nu_1 = \nu_0 - 0\nu^{II}$
2	23 669	23 671	$\nu_2 = \nu_0 - 1\nu^{I}$
3	23 192	23 179	$\nu_3 = \nu_0 - 2\nu^{I}$
4	22 878	22 920	$\nu_4 = \nu_0 - 2\nu^{II} - \nu^{I}$
1	24 163	24 163	$\nu_1 = \nu_0 - 0\nu^{IV}$
6	21 406	21 467	$\nu_6 = \nu_0 - 1\nu^{IV}$
7	21 149	21 208	$\nu_7 = \nu_0 - 1\nu^{IV} - 1\nu$
10	18 325	18 279	$\nu_{10} = \nu_0 - 2\nu^{IV} - 1\nu^{II}$
11	17 469	17 434	$\nu_{11} = \nu_0 - 2\nu^{IV} - 1\nu^{II} - 1\nu^{III}$
5	22 248	22 220	$\nu_5 = \nu_0 - 2\nu^{III} - 1\nu^{I} - 0\nu^{IV}$
8	19 492	19 524	$\nu_8 = \nu_0 - 2\nu^{III} - 1\nu^{I} - 1\nu^{IV}$
9	19 020	19 006	$\nu_8 = \nu_0 - 2\nu^{III} - 3\nu^{I} - 1\nu^{IV}$

Цитированная литература

1. Пятницкий Б. А., Докл. АН СССР, 109, 513 (1956).
2. Шпольский Э. В., Ильина А. А., Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 142 (1951).
3. Тарасова Т. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 189 (1951).
4. Дикун П. П., Свешников Б. Я., Ж. эксперим. и теор. физ., 19, 1000 (1948).
5. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул, т. 2, стр. 392.— ГИТТЛ, М.—Л., 1946.
6. Angus W. R., Lecie A. H., J. Chem. Phys., 4, 83 (1936).
7. Kohlrausch. K. W. F., Der Smekal-Raman Effekt, Ergänzungsband, 1931, Berlin, 1938.
8. Rao C. C. S., Z. Phys., 94, 536 (1936).
9. Китайгородский А. И., Органическая кристаллохимия.— Изд. АН СССР, 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

М. С. ФАДЕЕВА

СПЕКТРЫ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Как показали исследования Дикуна и Свешникова [1], спектры фосфоресценции спиртовых растворов бензола и его производных при низкой температуре имеют колебательную структуру, причем используемый небольшой набор колебательных частот позволяет установить ряд серий электронно-колебательных переходов с метастабильного уровня на различные колебательные уровни нормального состояния. Исследованию спектров фосфоресценции спиртовых растворов ароматических кислот при низкой температуре посвящена работа Пятницкого [2].

Нами были сняты и расшифрованы спектры фосфоресценции двух аминов: *н*-толуидина в спирте (—183° С) и *м*-фенилендиамина в кристаллическом состоянии и при различных температурах.

Спектры фосфоресценции были сняты на спектрографе ИСП-51 и фотометрированы на микрофотометре МФ-2. Спектры для каждого отдельного случая снимались несколько раз на различных фотоматериалах.

Спектр *н*-толуидина в спирте при —183° простирается от 3884 Å до 4502 Å, т. е. в основном в сине-глубой части спектра. С ростом температуры свечение становится желтым и очень слабым.

Спектры фосфоресценции для фенилендиамина сняты нами при температурах: —183°, —95° и —57°. При этом начальный уровень, от которого мы производим отсчет, заметно не сдвигается и его относительная интенсивность не изменяется с ростом температуры; поэтому он был принят нами за нулевой [3].

Спектры фосфоресценции исследованных соединений изображены на рис. 1 и 2, а данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Спектры фосфоресценции *н*-толуидина при —183 °С

№ максимума	λ, Å	ν, см⁻¹ эксперим.	ν, см⁻¹ вычисл.	Сериальные формулы
2	3920	25 510	25 511	$\nu = \nu_0 - \nu_1 - n_4\nu_4$
5	4080	24 510	24 511	$n_4 = 0,\ 1,\ 2$
9	4254	23 506	23 511	
14	4461	22 418	22 431	$\nu = \nu_0 - \nu_1 - \nu_4 - 3\nu_2$
3	3950	25 314	25 314	$\nu = \nu_0 - \nu_2 - n_3\nu_3$
8	4141	24 149	24 154	$n_3 = 0,\ 1,\ 2$
11	4352	22 977	22 994	
7	4116	24 290	24 314	$\nu = \nu_0 - \nu_2 - \nu_4$
13	4421	22 641	22 624	$\nu = \nu_0 - 2\nu_2 - 3\nu_4$
4	4025	24 843	24 844	$\nu = \nu_0 - \nu_3 - n_2\nu_2$
8	4141	24 149	24 154	$n_2 = 0,\ 1,\ 2,\ 3$
9	4254	23 506	23 464	
12	4389	22 782	22 774	
2	3920	25 510	25 511	$\nu = \nu_0 - \nu_1 - n_3\nu_3$
6	4103	24 373	24 351	$n_3 = 0,\ 1,\ 2$
10	4310	23 199	23 191	
15	4501	22 213	22 191	$\nu = \nu_0 - \nu_1 - 2\nu_3 - \nu_4$

Таблица 2

Спектр фосфоресценции м-фенилендиамина

№ максимума	λ, Å	ν, см⁻¹ экспери м.	ν, см⁻¹ вычисл.	Сериальные формулы
		$t = -183°$ C		
1	4392	22 768	22 768	$\nu = \nu_0 - n_3\nu_3$
2	4630	21 599	21 608	$n_3 = 0, 1, 2$
7	4892	20 443	20 448	
3	4693	21 306	21 320	$\nu = \nu_0 - 2\nu_1 - n_2\nu_2$
6	4824	20 727	20 663	$n_2 = 0, 1, 2$
10	4994	20 020	20 006	
11	5017	19 933	19 939	$\nu = \nu_0 - 3\nu_1 - \nu_2$
2	4629	21 599	21 608	$\nu = \nu_0 - \nu_3 - n_2\nu_2$
5	4770	20 964	20 951	$n_2 = 0, 1, 2, 3$
9	4942	20 234	20 294	
12	5096	19 621	19 637	
13	5219	19 157	19 134	$\nu = \nu_0 - 2\nu_3 - 2\nu_2$
15	5364	18 642	18 631	$\nu = \nu_0 - 3\nu_3 - \nu_1$
4	4710	21 232	21 232	$\nu = \nu_0 - n_5\nu_5$
12	5096	19 691	19 618	$n_5 = 1, 2$
14	5300	18 868	18 894	$\nu = \nu_0 - 2\nu_5 - \nu_2$
		$t = -95°$ C		
1	4392	22 768	22 768	$\nu = \nu_0 - n_5\nu_5$
4	4718	21 193	21 193	$n_5 = 0, 1, 2$
7	5096	19 621	19 618	
5	4735	21 111	21 116	$\nu = \nu_0 - \nu_1 - \nu_2$
11	5415	18 467	18 454	$\nu = \nu_0 - 2\nu_1 - 2\nu_2$
2	4661	21 454	21 454	$\nu = \nu_0 - 2\nu_2 - n_3\nu_3$
6	4937	20 255	20 294	$n_3 = 0, 1, 2$
9	5226	19 133	19 134	
3	4677	21 381	21 382	$\nu = \nu_0 - \nu_1 - \nu_3$
8	5169	19 346	19 392	$\nu = \nu_0 - \nu_1 - n_2\nu_2 - \nu_4;$
10	5343	18 715	18 735	$n_2 = 1, 2$
		$t = -57°$ C		
1	4392	22 768	22 768	$\nu = \nu_0 - n_5\nu_5$
3	4710	21 232	21 293	$n_5 = 0, 1$
4	4843	20 647	20 613	$\nu = \nu_0 - \nu_3 - n_4\nu_4$
7	5208	19 576	19 618	$n_4 = 1, 2$
5	4892	20 443	20 448	$\nu = \nu_0 - 2\nu_3 - n_4\nu_4$
8	5108	19 484	19 453	$n_4 = 0, 1, 2$
10	5400	18 518	18 458	
6	4952	20 191	20 160	$\nu = \nu_0 - \nu_3 - n_1\nu_1$
9	5156	19 392	19 436	$n_1 = 2, 3$
2	4669	21 417	21 387	$\nu = \nu_0 - \nu_1 - \nu_2$

Таблица 3

Значения ν, удовлетворяющие уравнению (1)

Вещество	ν_1, см⁻¹	ν_2, см⁻¹	ν_3, см⁻¹	ν_4, см⁻¹	ν_5, см⁻¹
н-толуидин	493	690	1160	1000	—
м-фенилендиамин	724	657	1160	995	1575

Явно выраженная колебательная структура этих спектров дает возможность найти ряд колебательных частот, которые позволяют сделать определенные заключения о типах колебания молекул ароматических соединений в растворе и в кристаллическом состоянии. Расчет, производимый от самого коротковолнового максимума в спектрах фосфоресценции, дает более или менее достоверную схему расположения колебательных уровней невозбужденного состояния. Через найденные колебательные частоты можно выразить все электронные переходы с метастабильного на нормальный уровень.

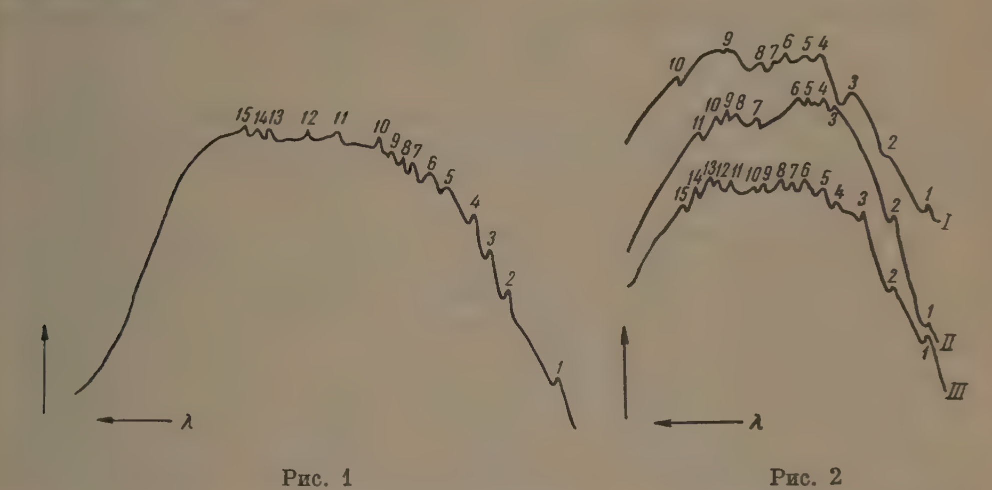


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Микрофотограмма спектра фосфоресценции *н*-толуидина в спирте при —183° С. Ось ординат — почернение фотопленки

Рис. 2. Микрофотограмма спектров фосфоресценции *м*-фенилендиамина при температурах: *I* — t = —57°, *II* — t=—95 , *III* — t = — 183°. Ось ординат — почернение фотопленки

В табл. 3 указаны те значения колебательных частот, с помощью которых переходы, перечисленные в табл. 1 и 2, могут быть выражены по сериальной формуле

$$\nu = \nu_0 - n_1\nu_1 - n_2\nu_2 - n_3\nu_3 - n_4\nu_4 - n_5\nu_5. \quad (1)$$

Из табл. 3 видно, что некоторые из найденных колебательных частот являются характеристическими. Так, частоты 1160 см$^{-1}$, 995 см$^{-1}$ характеризуют изменение связей С=С; частоты ν_2 являются деформационными колебательными частотами связей С—С—С.

Увеличение температуры (случай *м*-фенилендиамина) влияет на спектры фосфоресценции следующим образом. При —183° спектр имеет одну широкую полосу, с повышением температуры заметно намечается разделение (хотя и не резкое) на две полосы, причем рост температуры делает заметным увеличение интенсивности длинноволновой части. Для *м*-фенилендиамина при температуре —57° максимумы заметно раздвинуты на $\Delta\nu$=992 см$^{-1}$.

В заключение приношу благодарность Б. А. Пятницкому за советы при выполнении работы.

Цитированная литература

1. Дикун П. П., Свешников Б. Я., Ж. эксперим. и теор. физ., 19, 1000 (1951).
2. Пятницкий Б. А., Докл. АН СССР, 103, 3, 513 (1956).
3. Тарасова Т. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 189 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
Т. XXIII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1959

Т. С. ПАВЛИНА

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕКОТОРЫХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Исследовались спектры люминесценции спиртовых растворов глутаровой ($HOOC(CH_2)_3COOH$) и гексадекандикарбоновой ($HOOC(CH_2)_{16}COOH$) кислот при разных концентрациях при температуре жидкого кислорода.

Для возбуждения люминесценции применялась ртутно-кварцевая лампа ПРК-2 с фильтром, пропускающим свет длиной волны 366 mμ. Фотографирование спектров производилось спектрографом ИСП-51 при ширине щели 0,04 мм. Фотометрирование спектрограмм производилось микрофотометром МФ-2. Спектры для каждого отдельного случая снимались несколько раз на пленках различной чувствительности (изопанхром чувств. 180 ед., 250 ед. и 350 ед. ГОСТ). Разброс получаемых значений длин волн не превышал 5 Å (30 $см^{-1}$ у 4000 Å). Определение длин волн производилось путем интерполяции по формуле Гартмана между линиями спектра ртути.

На рис. 1 приведены микрофотограммы спектров люминесценции спиртовых растворов глутаровой кислоты при разных концентрациях. Спектры лежат в области от 3920 до 5270 Å. С увеличением концентраций от $5 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ моль $л^{-1}$ наблюдается сдвиг максимума спектра в сторону меньших частот на 953 $см^{-1}$.

На рис. 2 приведены микрофотограммы спектров спиртовых растворов гексадекандикарбоновой кислоты при разных концентрациях. Спектр лежит в пределах от 3932 Å до 4768 Å при концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$. С возрастанием концентрации от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ максимум спектра сдвигается в сторону меньших частот на 729 $см^{-1}$. Наблюдаемый сдвиг максимума можно объяснить тем, что по мере возрастания концентрации раствора и излучении принимают все большее участие люминесцирующие ассоциаты, поэтому спектр в целом и сдвигается в сторону длинных волн [1—4].

Микрофотограммы, изображенные на рис. 1 и 2, показывают, что спектры люминесценции спиртовых растворов глутаровой и гексадекандикарбоновой кислот имеют колебательную структуру [5—7]. Положения максимумов полос для концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$ даны в табл. 1.

Так как полосы в спектре люминесценции объясняются как результат перехода молекулы с возбужденного электронного уровня к различным уровням основного состояния, то разности частот максимумов полос в спектре люминесценции должны быть равны частотам колебаний или их комбинациям. При этом совпадение результатов можно считать удовлетворительным при разбросе 50—60 $см^{-1}$.

Анализируя в каждом спектре разности между максимумами каждой полосы и всех последующих, можно прийти к заключению, что в спектрах люминесценции спиртовых растворов глутаровой и гексадекандикарбоновой кислот проявляются определенные колебательные частоты, значения которых приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, колебательные частоты с изменением концентрации не меняются (отклонения лежат в пределах ошибок измерения).

Таблица 1

Максимумы спектров люминесценции; $c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль л$^{-1}$

№ максимумов	λ, Å	ν, см$^{-1}$ эксперим.	ν, см$^{-1}$ вычисл.	Сериальные формулы	
			Глутаровая кислота		
1	3923,3	25 488			
2	4084,3	24 415	24 427	$\nu = \nu_0 - \nu^{III} - n_1\nu^{I}$	$n_1 = 0$
3	4139,5	24 157	24 175		$n_1 = 1$
5	4182,3	23 910	23 923		$n_1 = 2$
7	4227,9	23 655	23 671		$n_1 = 3$
9	4311,8	23 192	23 194	$\nu = \nu_0 - \nu^{III} - 3\nu^{I} - n_2\nu^{II}$	$n_2 = 1$
10	4401,4	22 720	22 717		$n_2 = 2$
4	4164,6	24 011	24 015	$\nu = \nu_0 - \nu^{IV} - n_2\nu^{II}$	$n_2 = 0$
8	4251,1	23 523	23 538		$n_2 = 1$
6	4208,8	23 759	23 750	$\nu = \nu_0 - \nu^{V}$	
			Гексадекандикарбоновая кислота		
1	3932,2	25 431			
2	4095,8	24 415	24 392	$\nu = \nu_0 - \nu^{III} - n_1\nu^{I}$	$n_1 = 0$
3	4143,6	24 139	24 110		$n_1 = 1$
5	4208,8	23 759	23 828		$n_1 = 2$
7	4260,9	23 469	23 546		$n_1 = 3$
8	4275,8	23 387	23 353	$\nu = \nu_0 - 2\nu^{III}$	
4	4173,2	23 962	23 962	$\nu = \nu_0 - \nu^{IV}$	
12	4537,0	22 040	22 034	$\nu = \nu_0 - 2\nu^{IV} - n_2\nu^{II}$	$n_2 = 1$
14	4633,4	21 582	21 575		$n_2 = 2$
16	4732,7	21 129	21 116		$n_2 = 3$
6	4218,0	23 707	23 705	$\nu = \nu_0 - \nu^{V} - n_2\nu^{II}$	$n_2 = 0$
9	4301,3	23 248	23 246		$n_2 = 1$
10	4401,4	22 720	22 666	$\nu = \nu_0 - \nu^{V} - \nu^{III} - n_2\nu^{II}$	$n_2 = 0$
11	4502,5	22 209	22 207		$n_2 = 1$
13	4603,0	21 724	21 748		$n_2 = 2$
15	4681,7	21 359	21 289		$n_2 = 3$

Таблица 2

Колебательные частоты спектров люминесценции

c, моль л$^{-1}$	Колебательные частоты ν, см$^{-1}$				
	ν^{I}	ν^{II}	ν^{III}	ν^{IV}	ν^{V}
		Глутаровая кислота			
$5 \cdot 10^{-4}$	252	477	1061	1473	1738
$5 \cdot 10^{-3}$	274	478	1062	1450	1747
$5 \cdot 10^{-2}$	285	466	1043	1437	1736
$5 \cdot 10^{-1}$	275	473	1078	1438	1700
		Гексадекандикарбоновая кислота			
$5 \cdot 10^{-4}$	282	459	1039	1469	1726
$5 \cdot 10^{-3}$	284	473	1062	1469	1724
$5 \cdot 10^{-2}$	271	489	1047	1450	1726

Пользуясь колебательными частотами ν^{I}, ν^{II}, ν^{III}, ν^{IV}, ν^{V}, можно вычислить частоты обнаруженных максимумов по формуле

$$\nu = \nu_0 - n_1\nu^{I} - n_2\nu^{II} - n_3\nu^{III} - n_4\nu^{IV} - n_5\nu^{V},$$

где ν_0 — частота максимума с наибольшей частотой, принятой нами за частоту электронного перехода, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 — постоянные для каждого максимума, принимающие значения 0, 1, 2, 3.

Значения колебаний частот, вычисленных по этой формуле, даны в табл. 1. В обеих исследованных кислотах проявляются одинаковые колебательные частоты.

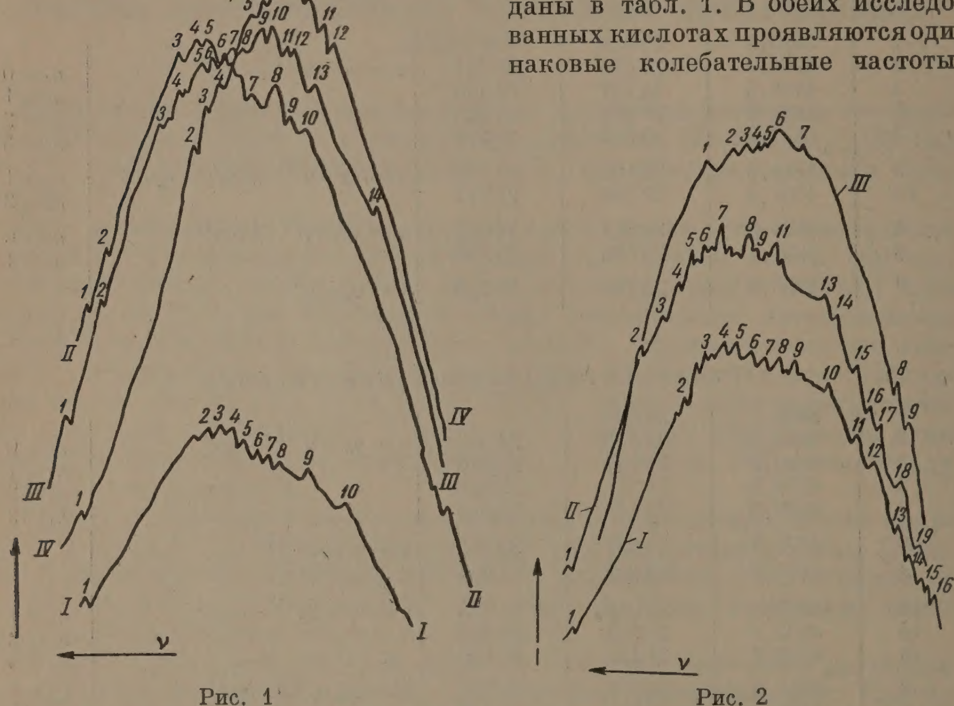


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Микрофотограммы спектров люминесценции спиртовых растворов глутаровой кислоты при изменении концентрации: I — $c = 5 \cdot 10^{-4}$; II — $c = 5 \cdot 10^{-3}$, III — $c = 5 \cdot 10^{-2}$; IV — $c = 5 \cdot 10^{-1}$ моль л$^{-1}$. Ось ординат — почернение фотопленки

Рис. 2. Микрофотограммы спектров люминесценции спиртовых растворов гексадекандикарбоновой кислоты при изменении концентрации: I — $c = 5 \cdot 10^{-4}$; II — $c = 5 \cdot 10^{-3}$; III — $c = 5 \cdot 10^{-2}$ моль л$^{-1}$. Ось ординат — почернение фотопленки

Можно предположить, что частоты ν^{III} и ν^{V} в обеих кислотах соответствуют изменению связей С—О и С=О карбоксильной группы СООН, так как для этих связей в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасных спектрах указываются значения соответственно 1033 см$^{-1}$ и 1734 см$^{-1}$ [8]. Частота же ν^{IV}, возможно, соответствует колебаниям группы CH_2. Для этой группы приводятся значения 1450 см$^{-1}$ [8].

В заключение приношу глубокую благодарность Б. А. Пятницкому за постоянное внимание и ценные советы при выполнении настоящей работы.

Цитированная литература

1. Левшин В. Л., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 419 (1956).
2. Деркачева Л. Д., Изв. АН СССР. Серия физ., 20, 410 (1956).
3. Кузнецова Л. А., Свешников Б. Я., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 433 (1956).
4. Левшин Л. В., Изв. АН СССР. Сер. физ., 20, 419 (1956).
5. Дикун П. П., Свешников Б. Я., Ж. эксперим. и теор. физ., 19, 1000 (1947).
6. Пятницкий Б. А., Докл. АН СССР, 103, 503 (1956).
7. Тарасова Т. М., Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 189 (1951).
8. Волькенштейн М. В., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И., Колебания молекул.— Гостехиздат, М.—Л., 1949.

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕРИАЛЫ VI СОВЕЩАНИЯ ПО ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ)

Цена 12 руб.